This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-48852

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl.*

庁内整理番号 識別記号

FΙ

技術表示箇所

C08G 73/12

NTH

C 0 8 G 73/12

NTH

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 15 頁)

(21) 出願番号	特顯平7-261029	(71)出願人	000153591
			株式会社巴川製紙所
(22) 出魔日	平成7年(1995) 9月14日		東京都中央区京橋1丁目5番15号
		(72)発明者	岡 修
(31)優先権主張番号	特簡平7-155473		静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
(32)優先日	平7 (1995) 5 月31日		巴川製紙所電子材料事業部内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	極本 武司
(O) BEJEINE	P		静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
			巴川製紙所電子事材料業部内
		(72)発明者	西ヶ谷 剛
			静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
			巴川製紙所電子材料事業部内
		(74)代理人	弁理士 渡部 剛 (外1名)
		-	

(54) 【発明の名称】 新規なポリイミド及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性 に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する 新規なポリイミド及びその製造方法を提供する。

*【解決手段】 下記一般式(A)で表される構造単位を 含有してなり、数平均分子量が4、000~200、0 00であるポリイミド類。

【化1】

[式中、Arは芳香環を有する二価の基、Rxはベンゼ ン環を2~6個有する二価の基、C2~20のアルキレ ン、エーテル又はジメチルシロキサン、X'はNH、N

R (RはC1~4のアルキル基又はアルコキシ基)又は s.]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4.000~200,000であるポリイミド。

1

(化1)

[式中、Arは下配一般式(2)または下配一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を示し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。〕

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、または-C(CH,),-を示す。) 【化3】

(式中、R'、R'、R'、R'は、それぞれ炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)

【請求項2】 下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[(£4]

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-A r-N \\
0
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
X^2-R b-X^2-
\end{array}$$
(4)

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rhは炭素数2~20のアルキレン基、-CH, CH, (OCH, CH,)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,),O]。S40i(CH,),-R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH,OC。H、-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X*はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

[(15]

またはSを示す。〕

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。)

【化7】

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^4 \\
R^8
\end{array}$$
(3)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。) 【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(6)で表されるビスマレイ ミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水 素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載 20 のポリイミドの製造方法。

[{{\psi}}

$$\begin{array}{c}
N - A \tau - N \\
0
\end{array}$$
(6)

(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1}H$$
 (7)

【式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を
 表し、X¹ はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【請求項5】 一般式(6)で表されるピスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

$$HX^2 - Rb - X^2 H$$
 (8)

【式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH, (OCH, CH,)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,), O]。Si(CH,), -R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH, OC。H, -を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、X'はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化9】

50 またはSを示す。]

【請求項6】 一般式(6)で表されるビスマレイドと 一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表され る化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特 徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であ り、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその 製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、N, N'-(4, 4'-メチレン ジフェニレン) ピスマレイミドに代表されるピスマレイ ミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミ ド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。 ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミ ド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得ら れるポリマレイミドーポリアミンは、含浸ワニス、積層 板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。-般に、これらのピスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好 なものであるが、可撓性を付与させることが困難なもの 20 であり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で 使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂 を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチルー 2-ピロリドン及びN, N-ジメチルアセトアミド等の 高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では 広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合 成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶 解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された 従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミドーポリア ミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣 30 示す。) るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム 形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンや ジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆ るマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている (1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第 932~940頁及びその引用文献)。この文献には、 ピス (4-マレイミドフェニル) メタンと多くのジアミ ンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低 **沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しな 40** い。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂 肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示さ れてはいるが、この脂肪族ピスマレイミドは、合成時の 収率が極めて低いために工業的に使用することは困難で あるという問題がある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従 来の技術における上記した問題点を解決するためになさ れたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有 機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可 50 【化14】

撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及 びその製造方法を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミ ドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、 数平均分子量が4,000~200,000ポリイミ ドである。

化101

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-A r-N \\
0
\end{array}$$

$$x^{1}-R a-x^{1}-$$
(1)

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式 (3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を 2~6個有する二価の基を示し、XI はNH、NR(た だし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~ 4のアルコキシ基を示す。) またはSを示す。] 【化11】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C(CH,),-を示す。)

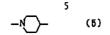
(化12]

(式中、R¹、R¹、R¹、R¹、R¹は、それぞれ炭素数1 ~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式 (4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が 4,000~200,000のポリイミドである。 【化13】

$$\int_{0}^{0} N - A r - N \int_{0}^{0} X^{2} - R b - X^{2} -$$
 (4)

[式中、Arは下記一般式(2) または下記一般式 (3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~2 0のアルキレン基、-CH, CH, (OCH, CH,) 。- (ただし、nは1~8の整数である。) で表される エーテル鎖または-R'-[Si(CH,),O]。S i (CH,), -R'-(ただし、R'は炭素数1~1 Oのアルキル基または-CH、OC。H、-を示し、m は1~20の整数である。) で表されるジメチルシロキ サン基を示し、X'はNH、NR(Rは炭素数1~4の アルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示 す。)、



またはSを示す。]

【化15】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -ま たは-C (CH,), -を示す。) [{£16}

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^4
 \mathbb{C}
 \mathbb{R}^2
 \mathbb{R}^3
 \mathbb{R}^4

(式中、R¹、R¹、R¹、R¹、R¹は、それぞれ炭素数1 ~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を 示す。)

【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式

(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される 構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が 4,000~200,000のポリイミドである。この 20 化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。 ポリイミドの場合、一般式(4)で表される構造単位の 比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温 度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式 (6)で表されるピスマレイミドと下記一般式(7)で 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させると とにより製造することができる。

(化17)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-A & T-N
\end{array}$$
(6)

(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表され る二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \tag{7}$$

「式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を 表し、X¹ はNH、NR (ただし、Rは炭素数1~4の アルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示 す。) またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、一般式

(6)で表されるピスマレイミドと下記一般式(8)で 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させると とにより製造することができる。

$$HX$$
, $-BP-X$, H (8)

「式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH , CH, (OCH, CH,)。- (nは1~8の整数で ある。) で表されるエーテル鎖または-R'-[Si (CH,), O] Si (CH,), -R' - (kk し、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH。 OC。 H_{\bullet} -を示し、mは $1\sim20$ の整数である。) で 50 は、次のようなものを挙げることができる。A Γ が一般

表されるジメチルシロキサン基を表し、X'はNH、N R(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素 数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化18】

またはSを示す。]

上記した第三のポリイミドは、一般式(6)で表される ビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般 10 式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反 応させるととにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイ ミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の 熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。ま た. その中で、一般式(1)におけるX1 及び一般式 (4) におけるX¹ がNHであるときには、ポリイミド 鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシ アナート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応 性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬 [0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい て詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリ イミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6) で表されるピスマレイミドとしては、式中のArが下記 一般式(2)または下記一般式(3)で表されるもので あり、マレイミド基を分子内に2個有する化合物であ

【化19】

30

(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表され る二価の基を示す。)

[1t20]

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -ま 40 たは-C(CH,), -を示す。)

[{k21]

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} \\
-\mathbb{Q} \\
\mathbb{R}^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{4} \\
\mathbb{R}^{8}
\end{array}$$
(3)

(式中、R¹、R¹、R¹、R¹は、それぞれ炭素数1 ~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を 示す。)

【0012】上記のピスマレイミドとしては、具体例に

式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4、4′ ービス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテ ル、4、4′-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベン ゾフェノン、4、4′ーピス(3ーマレイミドフェノキ シ) シフェニルスルフィド、4、4′-ビス(3-マレ イミドフェノキシ) ジフェニルスルホン、2,2'-ビ ス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン等が 挙げられる。また、Arが一般式(3)で表されるビス マレイミドとしては、ビス(4-マレイミド-2,5-ジメチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミドー 2,5-ジエチルフェニル)メタン、ピス(4-マレイ ミドー2, 5-ジプロピルフェニル) メタン、ピス(4 ーマレイミドー2、5ージイソプロピルフェニル) メタ ン、ビス(4-マレイミド-2、5-ジブチルフェニ ル) メタン、ピス(4-マレイミド-2-メチル-5-エチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミド-2、 5-ジメトキシフェニル) メタン、ビス (4-マレイミ ドー2、5ージエトキシフェニル) メタン、ビス(4-マレイミドー2、5ージプロポキシフェニル) メタン、 ニル) メタン、ピス(4-マレイミド-2、5-ジプト キシフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-2-メ トキシ-5-エトキシフェニル) メタン等が挙げられ る。

7

【0013】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリ イミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式 (7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基で あるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオ ールの2種類がある。

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を 表し、X¹ はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4の アルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示 す。)またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリ イミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるため には、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼ ン環が-O-、-S-、-CH、-、-C(=O)-、 -CONH-, -COO-, -SO, -, -C (C H,), -、-C(CF,), -等で直鎖状に結合し、 しかもメタ位またはパラ位で連結されているものである ことが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素 は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0014】一般式(7)で表される化合物中の両末端 がアミノ基であるジアミン化合物としては、X1 がNH である第1級アミンの場合と、X¹がNR(ただし、R は炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ア ミンの場合とがある。一般式(7)で表される化合物が 第1級ジアミンである具体例としては、3.4′-オキ シジアニリン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'50 (8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基で

ージアミノジフェニルメタン、3、4′ージアミノジフ ェニルメタン、3、3′-ジアミノジフェニルメタン、 4, 4'-ジアミノー3, 3'-ジメチルジフェニルメ タン、4、4′-ジアミノ-3、3′-ジエチルジフェ ニルメタン、4、4′ージアミノー3、3′ージメトキ シジフェニルメタン、4、4′-ジアミノ-3、3′-ジエトキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノベン ズアニリド、4、4′-ジアミノベンゾフェノン、3、 3'ージアミノベンゾフェノン、4,4'ージアミノジ 10 フェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスル ホン、4、4′-(イソプロビリデン)ジアニリン、 3, 3'-(イソプロピリデン)ジアニリン、4, 4' ージアミノベンゾフェノン、ビス[2-(4-アミノフ ェニル) プロパン] ベンゼン、ビス (アミノフェノキ シ) ベンゼン、ピス (アミノフェノキシ) ピフェニル、 ビス (アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル、ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン、ビス (アミノ フェノキシフェニル) スルホン、ピス (アミノフェノキ シフェニル)ケトン、ピス(アミノフェノキシフェニ ビス (4-マレイミド-2.5-ジイソプロポキシフェ 20 ル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (アミノフェノキシ フェニル) ビフェニル、ビス (アミノフェノキシフェニ ル) ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[3-(4-Tミノ $-\alpha$, α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジ フェニルスルホン、4、4′-ビス[3-(4-アミノ -α, α'-ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフ x/U, 4, 4'-UZ $[4-(4-T)]/\alpha$, α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホ λ , 4, 4' - λ [4-(4- λ] - λ] λ メチルベンジル)フェノキシ ベンゾフェノン、9、9 30 -ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等が挙げら れ、これらは混合して用いることも可能である。 【0015】また、一般式(7)で表される化合物が第 2級ジアミンである具体例としては、4,4'-ジ(N ーメチルアミノ) ジフェニルメタン、3, 4′-ジ(N -メチルアミノ) ジフェニルメタン、4、4′-ジ(N ーメチルアミノ) ジフェニルエーテル、3,4′-ジ (N-メチルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4'~ ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4、4'-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン、3, 3'-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン等を挙げることが できる。一方、一般式 (7) で表される化合物におい て、官能基X1 がメルカプト基であるジチオールとして は、3、4′-ジメルカプトジフェニルエーテル、4、 4′-ジメルカプトジフェニルエーテル等のほか、上記 に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メ ルカプト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。 【0016】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミド のさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式

あるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオ ールの2種類がある。

$$HX' - Rb - X' H$$
 (8)

[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、−CH , CH, (OCH, CH,), - (ただし、nは1~8 の整数である。) で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,),O] Si(CH,),-R'(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH, OC, H, -を示し、mは1~20の整数であ る。) で表されるジメチルシロキサン基を表し、X² は 10 NH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基ま たは炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、 (1L22)

またはSを示す。〕

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X²がN Hである第1級アミンの場合と、X'がNR(Rは炭素 数1~4のアルキル基を示す。)である第2級アミンの の場合とがある。

[(£23]

【0017】一般式(8)で表される化合物において、 第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレ ンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレン ジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジア ミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジ アミン、ジ (アミノエチル) エーテル、1,8-ジアミ 30 ノー3,6-ジオキサオクタン、1,11-ジアミノー 3, 6, 9-トリオキサウンデカン、1, 3-ビス(3 ーアミノプロピル) -1、1、3、3ーテトラメチルジ シロキサン、1、3-ビス(10-アミノデシル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシメチル) -1, 1, 3, 3 ーテトラメチルジシロキサン及び下記構造式で示される α , $\omega - \forall \lambda$ (3 - $\gamma \in J$) $\forall U$ キサン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可

H, NCH, CH, CH, [Si (CH,), O], S i (CH,), CH, CH, CH, NH,

(式中、nは3または7である。)

【0018】一般式(8)で表される化合物において、 官能基X¹ がNRで表される第2級ジアミンとしては、 N. N' -ジメチルエチレンジアミン、N. N' -ジメ チルプロピレンジアミン、N. N' -ジメチル-1, 4 ージアミノブタン、N, N'ージメチルヘキサメチレン ジアミン、N. N' -ジメチルオクタメチレンジアミ ン、N. N´ージメチルデカメチレンジアミン、N.

N′-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン、N.N′ ージメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることがで きる。また、その官能基X¹ が環状の第2級アミンであ る具体例としては、1、3-ジ(4-ピペリジル)プロ パン、1、4-ジ(4-ピペリジル) ブタン、1、6-ジ(4-ピペリジル) ヘキサン、1、8-ジ(4-ピペ リジル) オクタン、1、10-ジ(4-ピペリジル)デ カン等を挙げることができる。さらに、一般式(8)で 表される化合物において、官能基X'がメルカプト基で あるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジアミ ン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカ プト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオー ル」に置き換えたものを挙げることができる。

【0019】本発明における第一のポリイミドないし第 三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製 造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子 量が4.000~200,000の範囲であることが必 要であり、好ましくは、8,000~100,000の 範囲のものである。その数平均分子量が4.000未満 場合と、 X^i が下記式(5)である環状の第2級アミン 20 の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても 膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量 が200.000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対 する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その 溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルバーメーション クロマトグラフィー (GPC) により測定した値であ り、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてS hodex80M×2を使用し、ポリスチレン換算によ り算出したものである。

> 【0020】次に、本発明のポリイミドの製造方法につ いて説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマ レイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの 混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミ ン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物 の20重量部以下)の存在下、-10~200℃、好ま しくは0~130℃の温度範囲で1~48時間反応させ ることによって得ることができる。特に、ピスマレイミ ド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類 が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物であ 40 る場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応 性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的低温で あることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒として は、フェノール、クレゾール、キシレノール、ロークロ ロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒である か、またはN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメ チルアセトアミド、N. N-ジメチルホルムアミド、ジ メチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸 トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリドン等 の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪

> 50 酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-ト

ルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非 プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量 部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有 する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイ ミドの反応が制御できないことから、不溶性のポリイミ ドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成さ せることができない。また、これらの溶媒に、必要に応 じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケ トン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モ ノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソル 10 ブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノ ール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニト ロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発 明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオ ールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポ リイミドを製造することができるが、必要に応じて、い ずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させ ることによりポリイミドを製造することも可能である。 【0021】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチルー2 - ピロリドン、N. N - ジメチルアセトアミ 20 ド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン 性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、 p - クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロ ン、シクロヘキサノン、カルビトールアセテート、ジグ ライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の 有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度 が低く、低温成形性に優れており、更に200℃程度の 耐熱性を有するものである。

[0022]

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。 実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2、2-ビス(p-マレイ ミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50 ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50 ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを室温で導 入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミ ドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、 生成した沈澱を分離し、粉砕、洗浄及び乾燥させる工程 を経ることにより、一般式(4)で表される構造単位か らなるポリイミド (第二のポリイミド) 34.0g (収 率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペ クトルを測定したところ、1715cm-1及び1785 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マ レイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は 消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 【0023】このポリイミドの有機溶媒による溶解性

は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解 状態を観察することにより確認した。その結果、このボ リイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジ メチルアセトアミド、N. N-ジメチルホルムアミド、 ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン 酸トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリド ン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロ ロフェノール、シクロヘキサノン、カルビトールアセテ ート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。 このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるよ うに溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した 後、100℃で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィ ルムが得られた。とのポリイミドフィルムの可撓性試験 を行うために、フイルムを180度に折り曲げたとこ ろ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。 【0024】実施例2

12

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN,N'ージメチルへキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ちれたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0025】実施例3

2.2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ジ(4-ビベリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0026】実施例4

50 2, 2-ピス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ

ロバン28.53g(50ミリモル)と1.10-ジア ミノデカン8、62g(50ミリモル)及びm-クレゾ ール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第 二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得ら れたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したとこ ろ、1715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハ ク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二 重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。 また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も 測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイ 10 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ ミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの 溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様 の結果を得た。

【0027】実施例5

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.3-ビス (3-アミノブロビル) -1, 1, 3, 3-テトラメチル ジシロキサン12. 43g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法 20 で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。 得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したと とろ、1717cm-1及び1789cm-1に典型的なコ ハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の 二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失してい た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温 度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポ リイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実 施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミ 同様の結果を得た。

【0028】実施例6

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g (50ミリモル) と1.8-ジメル カプト-3.5-ジオキサオクタン9.11g(50) リモル)及びm-クレゾール250m1とを、触媒とし てトリエチルアミン 1 m 1 を用いて、実施例 1 と同様の 方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1715 c m⁻¹及び1785 c m⁻¹に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

【0029】実施例7

2. 2-ピス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ 50 ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1. 3-ジ

ロパン28.53g(50ミリモル)と1,6-ジメル カプトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250m1とを、触媒としてトリエチルアミン 1m1を用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイ ミド35.6g(収率99%)を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715 cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm-1の吸収は消失していた。また、その分 れらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行った と同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び 可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得

14

【0030】実施例8

ビス (4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g(50ミリモル) とオクタメチ レンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレ ゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で 第二のポリイミド28.0g(収率95%)を得た。得 られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したとこ ろ、1715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハ ク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二 重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。 また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も 測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイ ミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの ドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと 30 溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様 の結果を得た。

【0031】実施例9

ピス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g (50ミリモル) とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリ モル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施 例1と同様の方法で第二のポリイミド25.0g(収率 85%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペク トルを測定したところ、1716 c m⁻¹及び1785 c m-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、ま た、マレイミド基の二重結合に由来する690cm-1の 吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点 及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に 示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及 び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したとこ ろ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で 得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0032】実施例10

ビス (4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ

(4-ビベリジル)プロバン9.32g(50ミリモ ル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例 1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率9 5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクト ルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm 11 に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、 マレイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収 は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び 熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示 す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び 10 可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したとこ ろ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で 得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例11

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g(50ミリモル) と1、10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法 で第二のポリイミド28.0g(収率91%)を得た。 得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したと 20 とろ、1715cm-1及び1785cm-1に典型的なコ ハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の 二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失してい た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温 度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポ リイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実 施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミ ドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと 同様の結果を得た。

【0034】実施例12

ピス (4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 3-ビ X(3-r)=1,1,3,3-r+5チルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm -クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の 方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1718cm-1及び1790cm-1に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

【0035】実施例13

ピス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 8-ジ

0ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒 としてトリエチルアミン1m1を用いて、実施例1と同 様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%)

を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1715cm-1及び1785cm-1に典 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポ

リイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ

16

ミドと同様の結果を得た。 [0036] 実施例14

ビス (4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g(50ミリモル) と1、6-ジ メルカプトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm - クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルア ミンlmlとを用いて、実施例lと同様の方法で第二の ポリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られた ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イ ミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合 に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、 その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行 ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性 及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果 30 を得た。

【0037】実施例15

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と3.4'ージア ミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル) 及びm-クレゾール250m1とを用いて、反応温度を 100℃にした以外は実施例1と同様の方法で、一般式 (1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一の ポリイミド) 38.0g (収率99%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失して 40 1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビ ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ メルカプト-3,5-ジオキサオクタン9.11g(5 50 ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル

-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサノン カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン (THF) 及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 ○重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。とのポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 10 施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。 撓性を示した。

【0038】実施例16

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g (50ミリモル) と4.4′ージア ミノジフェニルメタン9. 91g (50ミリモル) 及び m-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同 様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1705cm-1及び1780cm-1に典 ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、この ポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポ リイミドと同様の結果を得た。

【0039】実施例17

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g (50ミリモル) とジ (4-アミノ 30 -2-エチル-5-メチルフェニル) メタン14.12 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを 用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド4 2.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹ 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表1に示す。 得られたポリイミドについて、そ 40 の溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同 様に実施したととろ、このポリイミドの溶解性及び可撓 性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得 tc.

【0040】実施例18

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g(50ミリモル)とジ(4-アミノ -2. 5-ジメチルフェニル) メタン12. 7g (50 ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、

(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収 スペクトルを測定したところ、1705cm~1及び17 80 c m⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認めら れ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 c m-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス 転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を 表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性 試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施 したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実

【0041】実施例19

2. 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g (50ミリモル) とジ (4-アミノ -2, 5-ジエチルフェニル) メタン15.5g (50 ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、 実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44.0g (収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸 収スペクトルを測定したところ、1705cm-1及び1 780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認めら 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ 20 れ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690c m-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス 転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を 表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性 試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施 したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実 施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例20

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g(50ミリモル)と4.4′ージア ミノジフェニルスルホン12.42g(50ミリモル) 及びm~クレゾール250m1とを用いて、実施例15 と同様の方法で第一のポリイミド34.0g(収率83 %)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトル を測定したところ、1705cm-1及び1780cm-1 に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マ レイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は 消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓 性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、 このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得 たポリイミドと同様の結果を得た。

【0043】実施例21

2, 2-ピス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g (50ミリモル) と4.4′ージア ミノベンズアニリド11.37g(50ミリモル)及び m-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同 様の方法で第一のポリイミド39.5g(収率99%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41.0g 50 定したところ、1705cm-1及び1780cm-1に典

型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ら れたボリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、この ポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポ リイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例22

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ 10 ロパン28.53g(50ミリモル)と2.2-ピス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 0.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド48.0g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、170 5 c m-1及び1780 c m-1に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0045】実施例23

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス [2-(4-アミノフェニル) イソプロビル] ベンゼン 17.23g (50ミリモル) 及びm-クレゾール25 0 m l とを用いて、実施例 l 5 と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g (収率98%)を得た。得られたポ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690cm゚゚の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

【0046】実施例24

2. 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル) と1,4ービス [2-(4-アミノフェニル) イソプロビル] ベンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25 ○m | とを用いて、実施例 | 5 と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g (収率98%) を得た。得られたポ

05 c m-1 及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

20

【0047】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロパン28.53g (50ミリモル) と4.4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ピフェニル18. 42g (5 0ミリモル) 及びm – クレゾール 250 m 1 とを用い て、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46. 0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1及び 1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 20 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表1に示す。 得られたポリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実 施したところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0048】実施例26

2. 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g (50ミリモル) と1.4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン14. 62g (50 30 ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、 実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収 スペクトルを測定したところ、1705cm-1及び17 80 c m⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認めら れ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690c m⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス 転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を 表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性 試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 40 したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実 施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0049】実施例27

2. 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1,4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン14, 62g (50 ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、 実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収 スペクトルを測定したところ、1705cm゚゚及び17 リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 50 80 c m 1 に典型的なコハク酸イミドの吸収が認めら

れ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690c m-'の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス 転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を 表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性 試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施 したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実 施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0050】実施例28

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g(50ミリモル)と9.9-ヒス (4-アミノフェノキシ) フルオレン8.71g (50 ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、 実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37.0g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収 スペクトルを測定したところ、1705cm゚゚及び17 80cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認めら れ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690c m-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス 転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を 試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施 したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実 施例 I 5 で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0051】実施例29

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g (50ミリモル) と3.3′ージメ トキシー4, 4′ージアミノビフェニル12.22g (50ミリモル)及びm‐クレゾール250m1とを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド3 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0052】実施例30

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g (50ミリモル) と3,3'ージメ チルー4, 4´ージアミノビフェニル10.62g(5 0ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用い て、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33. 0g(収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705cm~1及び 1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690

ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実 施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0053】実施例31

22

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g(50ミリモル)とピス[4-(4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン21.63g (50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド4 9.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1 及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90cm-1の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたボリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 表2に示す。得られたボリイミドについて、その溶解性 20 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たボリイミドと同様の結果を得た。 【0054】実施例32

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g (50ミリモル) と2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフル オロプロパン25.93g(50ミリモル)及び血ーク レゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方 法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し 8. 0g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの 30 たところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

【0055】実施例33

40 4, 4'-ビス (m-マレイミドフェノキシ) ベンゾフ ェノ27.83g(50ミリモル)と2,2-ビス[4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン20. 53g (50ミリモル) 及びm~クレゾール250ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミ ド47.0g (収率97%) を得た。 得られたポリイミ ドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718c m-1及び1788cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸 収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来す る690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子 c m ^{- 1}の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ 50 量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それ

らの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、 その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと 同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可 撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得 た。

【0056】実施例34

ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] ス ルフィド28.03g(50ミリモル)と2.2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロバン2 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、172 0 c m-1及び1790 c m-1に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm-¹の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、とのポリイミドの溶解性及 20 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0057】実施例35

4. 4'-ビス(m-マレイミドフェノキシ)ベンゾフ エノ29.63g(50ミリモル)と2.2-ビス[4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン20. 53g (50ミリモル) 及びm - クレゾール250ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミ ド49.0g (収率98%) を得た。得られたポリイミ ドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718c 30 m-1及び1788cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸 収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来す る690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子 重、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それ らの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、 その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと 同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可 撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得 tc.

【0058】実施例36

2. 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス (3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチ ルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250ml中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に2、2-ビス(p-アミノフェノキシ フェニル) プロパン10.26g(25ミリモル)を添 加して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミ ドワニスをメタノール中に注入することによって得られ

により、一般式(1)で表される構造単位及び一般式 (4)で表される構造単位からなるポリイミド (第三の ボリイミド) 42.0g (収率93%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの 0. 53g(50ミリモル)及びm - クレゾール250 10 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチルー2ービ ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、pークロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン (THF) 及びクロロホルムの各溶媒 0 重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フイルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

【0059】実施例37

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.8-ジェル カプト-3,5-ジオキサオクタン4.56g(25) リモル)とをm-クレゾール250m1中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p -アミノフェノキシフェニル) プロパン10.26g (25ミリモル)を添加して100℃で4時間反応させ た。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入す ることによって得られた沈澱を分離し、次いで粉砕、洗 浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41. 0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705cm゚゚及び 40 1780 c m⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 c m ⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実 施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0060】実施例38

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブ た沈澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させること 50 ロバン28、53g(50ミリモル)と1、3-ビス

(3-アミノブロビル)-1,1,3,3-テトラメチ ルジシロキサン6. 21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250ml中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に4, 4′-ジアミノジフェニルメタン 4. 96g (25ミリモル) を添加して100℃で4時 間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール 中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次い で粉砕、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイ ミド37.0g(収率93%)を得た。得られたポリイ c m ⁻¹及び1780 c m ⁻¹に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0061】実施例39

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プ* 【表1]

*ロパン28.53g (50ミリモル) と1,8-ジメル カプト-3,5-ジオキサオクタン4,56g(25ミ リモル)とをm-クレゾール250m1中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に4,4′-ジアミ ノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加 して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミド ワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈 **澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させることによ** り、第三のポリイミド36.0g(収率95%)を得 ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 10 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705cm゚゚及び1780cm゚゚に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

26

20 [0062]

	・フャンフェニル)フォ 【表1】			
	実施例	数平均分子	ガラス転移点	熱分解開始温度
	<u></u>	(×10 ⁴)	(°C)	(°C)
	1	2. 33	77	360
	2	2. 53	9 2	233
	3	1. 55	150	280
	4	2. 54	70	290
	5	2. 89	66	890
	- 6	3. 51	77	335
	7	2. 59	90	230
	8	2.03	81	270
	9	2. 30	94	252
	10	1. 22	158	280
ı	11	2. 04	80	280
ı	12	2. 22	75	280
ı	13	8. 00	8.5	850
1	14	2. 89	100	230
ļ	15	1.00	150	840
1	16	3. 57	151	884
Ţ	17	1.89	150	303
L	18	2. 56	160	800
L	19	2. 85	140	300
L	20	1.08	130	290
L	21	2. 58	160	348
L	22	3. 64	190	356
L	28	3. 61	180	345
L	24	3. 28	160	860
Ĺ	25	2. 70.	198	360

28

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
	(×105)	സ	(°C)
26	2. 89	192	814
27	2. 78	156	320
28	2. 29	202	862
29	1. 33	160	320
30	2. 01	160	330
31	1.89	180	325
82	2. 56	160	820
3 8	2. 22	120	300
94	2. 84	120	270
35	2. 47	110	280
38	5. 01	142	248
87	8. 80	100	356
38	4. 39	124	356
39	8. 54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均 分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶 雕液とし、カラムはShodex80M×2を使用して 行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものであ 20 その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を る。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析(窒素 中、10°C/分で昇温)により測定し、また、熱分解開 始温度は、熱重量分析(TGA)(窒素中、10℃/分 で昇温) により測定したものである。 [0064]

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結 果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒に わたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、 有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性 に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポ リイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料 等の広い分野において利用することが可能である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成11年(1999)10月26日

【公開番号】特開平9-48852

【公開日】平成9年(1997)2月18日

【年通号数】公開特許公報9-489

【出願番号】特願平7-261029

【国際特許分類第6版】

C08G 73/12 NTI-

[FI]

C08G 73/12 NTH

(手続補正書)

【提出日】平成9年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

LINTER 14T

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なポリイミド及びその製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化1】

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - A r - N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
X^{1} - R a - X^{1} -
\end{array}$$
(1)

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を示し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。] {化2}

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C(CH,),-を示す。) 【化3】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} \\
-\mathbb{O} \\
\mathbb{R}^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{4} \\
\mathbb{R}^{3}$$
(3)

(式中、R'、R'、R'、R'は、それぞれ炭素数1

 \sim 4のアルキル基または炭素数 $1\sim$ 4のアルコキシ基を示す。)

【請求項2】 下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[144]

$$\int_{0}^{0} N^{-A} r - N \int_{0}^{0} x^{2} - R b - x^{2} - (4)$$

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH、+CH +CH +CH

-N_- (5)

またはSを示す。] 【化6】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -または-C(CH,): -を示す。) 【化7】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} & \mathbb{R}^{4} \\
- \mathbb{C} + \mathbb{C} + \mathbb{C} \\
\mathbb{R}^{2} & \mathbb{R}^{3}
\end{array}$$
(3)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。) 【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4、 $000\sim 200$ 、000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

[168]

$$\begin{pmatrix}
N - A r - N
\end{pmatrix} \qquad (6)$$

(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【請求項5】 一般式(6)で表されるピスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させるととを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

$$HX^2 - Rb - X^2 H \qquad (8)$$

[式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH, CH, (OCH, CH,)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,), O]。Si(CH,), -R'-(ただし、R' は炭素数1~10のアルキル基または-CH,OC。H,-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 X^{2} は NH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、 {化91

またはSを示す。]

【 請求項 6 】 一般式 (6) で表されるビスマレイ<u>ミ</u>ドと一般式 (7) で表される化合物と一般式 (8) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項 3 記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその 製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、N、N'-(4,4'-メチレン ジフェニレン) ピスマレイミドに代表されるピスマレイ ミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミ ド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。 ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミ ド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得ら れるポリマレイミドーポリアミンは、含浸ワニス、積層 板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一 般に、これらのピスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好 なものであるが、可撓性を付与させることが困難なもの であり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で 使用する必要がある。ところが、ピスマレイミド系樹脂 を溶解させることのできる溶媒としては、 N-メチルー 2-ピロリドン及びN、N-ジメチルアセトアミド等の 高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では 広範な溶媒に溶解性を有するピスマレイミド化合物が合 成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶 解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された 従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミドーポリア ミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣 るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム 形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている(1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献)。この文献には、ビス(4ーマレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミ

ドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、 数平均分子量が4,000~200,000のポリイミ ドである。

[110]

$$\bigvee_{0}^{0} N - A r - N \bigvee_{0}^{0} \chi^{1} - R a - \chi^{1} - (1)$$

[式中、A rは下記一般式(2)または下記一般式 (3)で表される二価の基を示し、R aはベンゼン環を $2 \sim 6$ 個有する二価の基を示し、 X^{*} はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1 \sim 4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。〕 【化 1 1)

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、または-C(CH,),-を示す。) 【化12】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} & \mathbb{R}^{4} \\
\mathbb{R}^{2} & \mathbb{R}^{3}
\end{array}$$
(3)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^3 は、それぞれ炭素数 1 ~4 のアルキル基または炭素数 1 ~4 のアルコキシ基を示す。)

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。 (化13)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - A r - N \\
0
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
X^2 - R b - X^2
\end{array}$$
(4)

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式 (3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~2 0のアルキレン基、-CH,CH,(OCH,CH,)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,),O]。Si(CH,),-R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH,OC。H。-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X'はNH、NR(Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化141

またはSを示す。] 【化15】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -または-C(CH,): -を示す。) 【化16】

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
\bigcirc \\
R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^4 \\
\bigcirc \\
R^3
\end{array}$$
(3)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式

(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される 構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が 4,000~200,000のポリイミドである。この ポリイミドの場合、一般式(4)で表される構造単位の 比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温 度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式 (6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させるこ とにより製造することができる。

【化17】

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-Ar-N
\end{array}$$

(式中、Arは一般式 (2) 及び一般式 (3) で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \tag{7}$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、一般式

(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させるととにより製造することができる。

$$HX' - Rb - X'H$$
 (8)

 ある。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,),O]。Si(CH,),-R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または<math>-CH,OC。H。-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 X^{*} はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~40アルコキシ基を示す。)、

[(£18]

またはSを示す。1

上記した第三のポリイミドは、一般式(6)で表される ビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般 式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反 応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)におけるX¹及び一般式(4)におけるX²がNHであるときには、ポリイミド鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシアナート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6)で表されるピスマレイミドは、式中のArが下記一般式(2)または下記一般式(3)で表されるものであり、マレイミド基を分子内に2個有する化合物である。 【化19】

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-Ar-N
\end{array}$$
(6)

 (式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

 (化20)

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。) 【化21】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^1 \\
- \bigcirc \\
\mathbb{R}^2
\end{array}
\qquad \begin{array}{c}
\mathbb{R}^4 \\
\mathbb{R}^3
\end{array}$$
(3)

(式中、 R^1 、 R^1 、 R^1 、 R^4 は、それぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0012】上記のビスマレイミドとしては、具体的に は、次のようなものを挙げることができる。Arが一般 式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4.4' ーピス (3-マレイミドフェノキシ) ジフェニルエーテ ル、4、4′ーピス(3-マレイミドフェノキシ)ベン ゾフェノン、ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド、4、4′-ビス(3-マレイミ ドフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス (p -マレイミドフェノキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン等 が挙げられる。また、Arが一般式(3)で表されるビ スマレイミドとしては、ピス(4-マレイミド-3、5 -ジメチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミドー 3, 5-ジエチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイ ミドー3, 5-ジプロピルフェニル) メタン、ピス(4 -マレイミド-3,5-ジイソプロビルフェニル)メタ ン、ピス(4-マレイミド-3、5-ジプチルフェニ ル) メタン、ビス(4-マレイミド-3-メチル-5-エチルフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-3-エチルー5-メチルフェニル) メタン、ビス (4-マレ イミド-3, 5-ジメトキシフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-3, 5-ジエトキシフェニル) メタ ン、ピス(4ーマレイミドー3,5ージプロポキシフェ ニル) メタン、ピス (4-マレイミド-3, 5-ジイソ プロポキシフェニル) メタン、ビス (4-マレイミドー 3,5-ジプトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレ イミドー3ーメトキシー5ーエトキシフェニル) メタン 等が挙げられる。

【0013】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \tag{7}$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim 6$ 個有する二価の基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。〕

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が-O-、-S-、-C(=O)-、-CONH-、-COO-、-SO,-、-C(C

H,),一、一C(CF,),一等で直鎖状に結合し、 しかもメタ位またはバラ位で連結されているものである ととが好ましい。また、これらの各ペンゼン環の水素 は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0014】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X¹がNHである第1級ジアミンの場合と、X¹がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合とがある。

【0015】一般式(7)で表される化合物が第1級ジ アミンである具体例としては、3、4′ーオキシジアニ リン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-ジアミ ノジフェニルメタン、3,4'ージアミノジフェニルメ タン、3、3′ージアミノジフェニルメタン、4、4′ ージアミノー3, 3'ージメチルジフェニルメタン、 4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジエチルジフェニルメ タン、ビス(4-アミノ-2,5-ジメチルフェニル) メタン、ピス(4-アミノー2、5-ジエチルフェニ ル) メタン、ピス(4-アミノ-2-エチル-5-メチ ルフェニル) メタン、4、4′-ジアミノ-3、3′-ジメトキシジフェニルメタン、4,4'ージアミノー 3, 3' - ジェトキシジフェニルメタン、<math>2, 2 - ヒス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、 4、4′-ジアミノベンズアニリド、4、4′-ジアミ ノベンゾフェノン、3、3′ージアミノベンゾフェノ ン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3' ージアミノジフェニルスルホン、4,4'-(イソプロ ビリデン) ジアニリン、3、3′-(イソプロビリデ ン) ジアニリン、4,4'ージアミノベンゾフェノン、 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロビ ル] ベンゼン、1、4-ピス[2-(4-アミノフェニ ル) イソプロピル] ベンゼン、ピス [2-(4-アミノ フェニル)プロビル]ベンゼン、1、4-ビス(アミノ フェノキシ) ベンゼン、3、3′-ジメチル-4、4′ <u>−ジアミノビフェニル、3、3′−ジメトキシー4、</u> 4'-ジアミノピフェニル、4,4'-ビス(4-(ア ミノフェノキシ) ビフェニル、3, 4′-ジアミノジフ ェニルエーテル、ビス (アミノフェノキシ) ジフェニル エーテル、ピス (アミノフェノキシフェニル) プロバ ン、ピス [4-(4-アミノフェノキシフェニル] スル ホン、ピス (アミノフェノキシフェニル) ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル]へ キサフルオロプロバン、ピス (アミノフェノキシフェニ ル) ピフェニル、ピス (アミノフェノキシフェニル) ジ フェニルエーテル、4, 4' - \forall ス [3 - (4 - アミノ-α, α'-ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニ ルスルホン、4, 4' -ビス [3 - (4 - 7 = 7 - α , α′-ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノ ン、4、4' ーピス $[4-(4-アミノ-\alpha, \alpha'-ジ$ メチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、

4, 4'-ビス [4-(4-アミノ-α, α'-ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、9, 9-ビスス(4-アミノフェニル) フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ) フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。

【0016】また、一般式(7)で表される化合物が第 2級ジアミンである具体例としては、4,4'-ジ(N ーメチルアミノ) ジフェニルメタン、3、4′ージ (N -メチルアミノ) ジフェニルメタン、4、4′-ジ(N ーメチルアミノ) ジフェニルエーテル、3,4′ージ (N-メチルアミノ) ジフェニルエーテル、4、4'-ジ (N-メチルアミノ) ベンズアニリド、4.4'-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン、3、3'-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン等を挙げることが できる。一方、一般式(7)で表される化合物におい て、官能基X1 がメルカプト基であるジチオールとして は、3、4′-ジメルカプトジフェニルエーテル、4、 4′-ジメルカプトジフェニルエーテル等のほか、上記 に例示した第1极ジアミンにおいて、「アミノ」を「メ ルカプト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0017】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基で

(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオールの2種類がある。

$$HX^{2}-Rb-X^{2}H \qquad (8)$$

[式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH, CH, (OCH, CH,), -(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,), O]。Si(CH,), -R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH, OC。H, -を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 X^{I} は NH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、 [代22]

またはSを示す。]

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X¹ がNHである第1极ジアミンの場合と、X¹ がNH(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合と、X¹ が下記式(5)である環状の第2級ジアミンの場合とがある。

【化23】

【0018】一般式(8)で表される化合物において、 第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレ ンジアミン、1、4-ジアミノブタン、ヘキサメチレン ジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジア ミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジ アミン、ジ (アミノエチル) エーテル、1,8-ジアミ ノー3,6-ジオキサオクタン、1,10-ジアミノデ カン、1、11-ジアミノ-3、6、9-トリオキサウ ンデカン、1、3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1. 3. 3 - テトラメチルジシロキサン、1. 3 - ピス (10-7)(10-ルジシロキサン、1、3-ビス(3-アミノフェノキシ メチル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 及び下記構造式で示される α , ω -ビス(3-アミノブ ロビル)ボリジメチルシロキサン等が挙げられ、これら を混合して用いるととも可能である。

H, NCH, CH, CH, [Si(CH,), O], Si(CH,), CH, CH, CH, NH, (式中、nは3または7である。)

【0019】一般式(8)で表される化合物において、 官能基X¹がNRで表される第2級ジアミンとしては、 N、N′-ジメチルエチレンジアミン、N、N′-ジメ チルプロピレンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 4 ージアミノブタン、N, N' ージメチルヘキサメチレン ジアミン、N, N' -ジメチルオクタメチレンジアミ ン、N、N′-ジメチルデカメチレンジアミン、N. N'-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン、N,N' - ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げるととがで きる。また、その官能基X¹ が環状の第2級ジアミンで ある具体例としては、1,3-ジ(4-ピペリジル)ブ ロバン、1,4-ジ(4-ピペリジル)プタン、1,6 ージ(4-ピペリジル)へキサン、1,8-ジ(4-ピ ペリジル) オクタン、1、10-ジ(4-ピペリジル) デカン等を挙げることができる。さらに、一般式(8) で表される化合物において、官能基X²がメルカプト基 であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジア ミン及び第2极ジアミンにおいて、「アミノ」を「メル カプト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0020】本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000~200,000範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000~100,000範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な

お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0021】次に、本発明のポリイミドの製造方法につ いて説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマ レイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの 混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミ ン、トリエチルアミン等の第3极アミン系触媒(反応物 の20重量部以下)の存在下、-10~200℃、好ま しくは0~130℃の温度範囲で1~48時間反応させ ることによって得ることができる。特に、ビスマレイミ ド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類 が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物であ る場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応 性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的低温で あることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒として は、フェノール、クレゾール、キシレノール、p = クロ ロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒である か、またはN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメ チルアセトアミド、N. N-ジメチルホルムアミド、ジ メチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸 トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリドン等 の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪 酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-ト ルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非 プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量 部添加したもの等が挙げられる。とれらの活性水素を有 する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイ ミドの反応が制御できないことから、不溶性のポリイミ ドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成さ せることができない。また、これらの溶媒に、必要に応 じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケ トン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モ ノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソル プアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノ ール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニト ロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発 明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオ ールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポ リイミドを製造することができるが、必要に応じて、い ずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させ ることによりポリイミドを製造することも可能である。 【OO22】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミ ド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 1、3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン 性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、

p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロン、シクロへキサノン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度が低く、低温成形性に優れており、更に200℃程度の耐熱性を有するものである。

(0023)

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。 実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2, 2-ビス(p-マレイ ミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50 ミリモル)とオクタメチレンジアミン7、21g(50 ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを室温で導 入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミ ドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、 生成した沈澱を分離し、粉砕、洗浄及び乾燥させる工程 を経ることにより、一般式(4)で表される構造単位か ちなるポリイミド (第二のポリイミド) 34.0g (収 率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペ クトルを測定したところ、1715cm-1及び1785 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マ レイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は 消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 【0024】このボリイミドの有機溶媒による溶解性 は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解 状態を観察することにより確認した。その結果、このボ リイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジ メチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、 ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン 酸トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリド ン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロ ロフェノール、シクロヘキサノン、カルビトールアセテ ート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。 とのポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるよ うに溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した 後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィ ルムが得られた。とのポリイミドフィルムの可撓性試験 を行うために、フイルムを180度に折り曲げたとこ ろ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。 【0025】実施例2

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)とN、N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及び<math>m-Dレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm-1Dggggg

つに典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0026】実施例3

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53g(50ミリモル)と1,3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0027】実施例4

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1、10ージアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例5

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1、3-ビス(3-アミノブロビル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1717cm⁻¹及び1789cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の

二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0029】実施例6

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g (50ミリモル) と1.8-ジメル カプト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミ リモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒とし てトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の 方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1715 c m⁻¹及び1785 c m⁻¹に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表しに示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

【0030】実施例7

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.6-ジメル カプトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250m1とを、触媒としてトリエチルアミン 1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイ ミド35.6g(収率99%)を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715 cm⁻¹及び1785 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm~1の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行った と同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び 可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得 tc.

【0031】実施例8

ビス(4 ーマレイミド-3 ーエチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二

重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も削定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0032】実施例9

ビス(4ーマレイミド-3-エチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とN, N'ージメチルへキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25.0g(収率85%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1716cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例10

ビス(4-マレイミド-3-エチルー5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3-ジ(4ービペリジル)プロバン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例11

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温

度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたボリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例12

ピス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1. 3-ビ ス(3-アミノプロビル)-1、1、3、3-テトラメ チルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm -クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の 方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1718cm⁻¹及び1790cm⁻¹に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

【0036】実施例13

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 8-ジ メルカプト-3,6-ジオキサオクタン9,11g(5 0ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを、触媒 としてトリエチルアミン1m1を用いて、実施例1と同 様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1715cm-'及び1785cm-'に典 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポ リイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例14

ビス(4ーマレイミド-3-エチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1.8-ジメルカプトへキサン7.51g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを触媒として、トリエチルアミン1m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のボリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られたボリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、

その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0038】実施例15

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロパン28.53g (50ミリモル) と3.4' -ジア ミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル) 及びm-クレゾール250m1とを用いて、反応温度を 100°Cにした以外は実施例1と同様の方法で、一般式 (1)で表される構造単位からなるポリイミド (第一の ポリイミド) 38.0g (収率99%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチルー2-ピ ロリドン、N. N-ジメチルアセトアミド、N. N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン (THF) 及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 0重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

【0039】実施例16

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4.4′ージアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試

験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、この ポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポ リイミドと同様の結果を得た。

【0040】実施例17

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4-アミ ノー2-エチルー5-メチルフェニル) メタン14.1 2g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlと を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 42.0g (収率98%) を得た。得られたポリイミド の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm 11及び1780cm11に典型的なコハク酸イミドの吸収 が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子 量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それ ちの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、 その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと 同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可 撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得 tc.

【0041】実施例18

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28、53g(50ミリモル)とビス(4-アミノー2、5-ジメチルフェニル)メタン12、7g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41、0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例19

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プロバン28.53g (50ミリモル) とビス (4-アミノー2, 5-ジェチルフェニル) メタン15.5g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44.0g (収率100%) を得た。得られたポリイミド44.0g (収率100%) を得た。得られたポリイミドの歌収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に

実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0043】実施例20

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28、53g(50ミリモル)と4、4′ージアミノジフェニルスルホン12、42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34、0g(収率83%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例21

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4′ージアミノベンズアニリドI1.37g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39.5g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹によりではたところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹によりではた。また、マレイミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0045】実施例22

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と2、2ービス [4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド48.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果

を得た。

【0046】実施例23

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ビス 「2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25 0mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g (収率98%)を得た。得られたポ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05 cm-1及び1780 cm-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 中来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

【0047】実施例24

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g(50ミリモル)と1,4ービス [2-(4-アミノフェニル) イソプロビル] ベンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25 0mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のボ リイミド45、0g(収率98%)を得た。得られたポ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05 c m-1 及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

【0048】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル18.42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、

実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0049】実施例26

2、2-ビス(pーマレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28.53g(50ミリモル)と1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例27

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例28

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と9、9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン8.71g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例29

2. 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g (50ミリモル) と3.3′-ジメ トキシー4、4′ージアミノビフェニル12、22g (50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド3 8. 0g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹ 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90 c m⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0053】実施例30

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3、3′ージメチルー4、4′ージアミノビフェニル10.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33.0g(収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例31

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)とピス[4-(4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン21.63g (50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド4 9.0g (収率97%) を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90 c m⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0055】実施例32 -

2, 2-UZ (p-VVI = VVI =

[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロブロバン25.93g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例33

4. 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフ ェノン27.83g(50ミリモル)と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン2 O. 53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド47.0g(収率97%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、171 8 c m-1 及び1788 c m-1 に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0057】実施例34

ビス「4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]ス ルフィド28. 03g (50ミリモル) と2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 0.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、172 0 c m⁻¹及び1790 c m⁻¹に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm~1の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0058】実施例35

4. 4′-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフ

ェノン29.63g(50ミリモル)と2,2ービス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロバン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm⁻¹及び1788cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0059】実施例36

2、2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28,53g(50ミリモル)と1,3-ピス $(3-r \le JJ'' \cup J'' \cup J' \cup J'' \cup J'' \cup J'' \cup J' \cup J'' \cup J''$ ルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250m1中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に2、2-ビス(p-アミノフェノキシ フェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添 加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミ ドワニスをメタノール中に注入することによって得られ た沈澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させること により、一般式(1)で表される構造単位及び一般式 (4)で表される構造単位からなるポリイミド(第三の ポリイミド) 42. 0g (収率93%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm-1及び1780cm-1に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビ ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1、3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、pークロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。とのポリイミドをTHF中の濃度が2 0重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に

折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

【0060】実施例37

2. 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.8-ジメル カプト-3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミ リモル)とをm-クレゾール250m1中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p -アミノフェノキシフェニル)プロバン10.26g (25ミリモル)を添加して100℃で4時間反応させ た。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入す ることによって得られた沈澱を分離し、次いで粉砕、洗 浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41. 0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1及び 1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 c m⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実 施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0061】実施例38

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ビス $(3-r \le JJUUU) - 1, 1, 3, 3-r > 5 > 5 > 5$ ルジシロキサン6、21g(25ミリモル)とをエーク レゾール250m1中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に4,4′-ジアミノジフェニルメタン 4.96g(25ミリモル)を添加して100℃で4時 間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール 中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次い で粉砕、洗浄及び乾燥させることにより、第三のボリイ ミド37.0g(収率93%)を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

[0062]実施例39

2. 2- LZ (m- マレイミドフェノキシフェニル) ブロパン28. <math>53g $(50 \text{ミリモル}) & 1. 8- \text{ジメルカプト} - 3. 6- \text{ジオキサオクタン4.} 56g <math>(25\text{ミリモル}) & \text{とをm} - \text{クレゾール250ml} + \text{中に導入し、室$

温において4時間反応させた後、更に4、4′-ジアミ ノジフェニルメタン4、96g(25ミリモル)を添加 して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミド ワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈 滅を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させることによ り、第三のポリイミド36、0g(収率95%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705 c m-1及び1780 c m-1に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

【0063】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
CHAPI	(×10 ⁴)	(°C)	(°C)
1	2. 33	77	360
2	2. 53	92	233
3	1. 55	150	280
4	2. 54	7 0	290
5	2. 89	66	390
6	3. 51	77	335
7	2. 59	90	230
8	2.03	81	270
9	2. 30	94	252
10	1. 22	158	280
11	2. 04	80	280
12	2. 22	75	280
13	3.00	8 5	350
14	2, 89	100	230
1.5	1.00	150	340
16	8. 57	151	334
17	1.89	150	303
18	2. 56	160	300
19	2.85	140	300
20	1. 0B	130	290
21	2.56	150	348
22	3.64	190	356
23	3. 61	130	3 4 5
2 4	3. 28	160	350
25	2.70	198	380

【表2】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
3CAB P3	(×10 ⁴)	(°C)	(°C)
26	2. 89	192	314
2 7	2. 73	156	320
28	2. 29	202	362
29	1. 33	160	320
30	2. 01	160	330
31	1: 89	130	325
32	2. 56	160	320
33	2. 22	120	800
34	2. 34	120	270
35	2. 47	110	280
36	5. 01	142	243
3 7	3.80	100	356
38	4. 39	124	356
3 9	3. 54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析(窒素中、10℃/分で昇温)により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析(TGA)(窒素中、10℃/分で昇温)により測定したものである。

[0064]

【発明の効果】本発明のボリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるボリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成10年10月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なポリイミド及びその製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[{t1}]

[式中、Arは下記一般式(2)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を示し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。〕
【化2】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C (CH,),-を示す。)

【請求項2】 下記一般式 (3) で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[{£3]

$$\bigcap_{N=A}^{N} N - A r' - N \bigcap_{N=A}^{N} X^2 - R b - X^2 - (3)$$

[式中、A r' は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、R b は炭素数2~2 0のアルキレン基、-CH, CH, CH

[{{\pmu}4}]

またはSを示す。] 【化5】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -または-C(CH,): -を示す。)
[化6]

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。) 【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(<u>6 a</u>)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

[(£7]

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-A r-N
\end{array}$$
(6 a)

(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \tag{7}$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。) またはSを示す。]

【請求項5】 <u>下記一般式(6 b)</u>で表されるピスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

[{\text{t}8}]

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - V \cdot - N \\
0
\end{array}$$
(9 P)

(式中、Ar'は一般式(2)または一般式(5)で表 される二価の基を示す。)

$$HX^i - Rb - X^i H$$
 (8)

[式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH、CH、(OCH、CH、)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R´ー[Si(CH、)、O]。Si(CH、)、-R´ー(ただし、R´は炭素数1~10のアルキレン基または-CH、OC。H、-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、X'はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

またはSを示す。1

【化9】

【請求項6】 一般式 $(\underline{6a})$ で表されるビスマレイミドと一般式 (7) で表される化合物と一般式 (8) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその 製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、N, N'-(4, 4'-メチレン ジフェニレン) ピスマレイミドに代表されるピスマレイ ミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミ ド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。 ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミ ド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得ら れるポリマレイミドーポリアミンは、含浸ワニス、積層 板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一 般に、これらのピスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好 なものであるが、可撓性を付与させることが困難なもの であり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で 使用する必要がある。ところが、ピスマレイミド系樹脂 を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチル-2-ビロリドン及びN、N-ジメチルアセトアミド等の **高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では** 広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合 成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶 解性の優れたピスマレイミド化合物を用いて合成された 従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミドーポリア ミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣 るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム 形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている(1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献)。この文献には、ビス(4ーマレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可 接性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミ ドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、 数平均分子量が4.000~200,000のポリイミ ドである。

【化10】

{{k1 1 1 1

$$\bigvee_{0}^{N-A} (1)^{N-A} = \bigvee_{0}^{N-A} (1)^{N-A} (1)^{N-A} = \bigvee_{0}^{N-A} (1)^{N-A} (1)^{N-A} = \bigvee_{0}^{N-A} = \bigvee_{0}^{N-A} (1)^{N-A} = \bigvee_{0}^{N-A} (1)^{N$$

[式中、Arは下記一般式(2)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を示し、 X^{1} はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH,),-を示す。) [0006]本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(<u>3</u>)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4、000~200、000のポリイミドである。 [化12]

$$\bigvee_{0}^{0} N - A r' - N \bigvee_{0}^{0} X^{2} - R b - X^{2} - (3)$$

[式中、A r' は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、R b は炭素数2~2 0のアルキレン基、-CH, CH, CH

またはSを示す。] 【化14】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。) 【化15】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} & \mathbb{R}^{4} \\
-\mathbb{Q} - \mathbb{C} \mathbb{H}_{2} - \mathbb{Q} - \mathbb{R}^{3}
\end{array}$$
(5)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式 (1)で表される構造単位及び一般式 ($\underline{3}$)で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4、000~200、000のポリイミドである。このポリイミドの場合、一般式 ($\underline{3}$)で表される構造単位の比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式 (6a)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させる ことにより製造することができる。

【化16】

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-Ar-N
\end{array}$$
(6 a)

(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

[0009]上記した第二のポリイミドは、下記一般式 (6b) で表されるビスマレイミドと下記一般式 (8) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化17】

$$\begin{bmatrix}
0 & & & & \\
N - A & r' - N & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & &$$

(式中、Ar' は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{2} - Rb - X^{2}H \qquad (8)$$

[式中、R b は炭素数2~20のアルキレン基、-CH , CH , (OCH, CH,) , -(nk1~8の整数である。) で表されるエーテル鎖または<math>-R'-[Si(CH,), O] 。 Si(CH,) , -R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または<math>-CH , OC 。 H , - を示し、 $mk1~20の整数である。) で表されるジメチルシロキサン基を表し、<math>X^i$ はNH 、NR (ただし、R は炭素数1~4のアルキル基を示す。) 、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化18】

またはSを示す。]

上記した第三のポリイミドは、一般式 $(\underline{6a})$ で表されるピスマレイミドと一般式 (7) で表される化合物と一般式 (8) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)におけるX¹及び一般式

(3) におけるX¹ がNHであるときには、ポリイミド 鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシ アナート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応 性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬 化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6)。)で表されるピスマレイミドは、式中のArが下記一

般式 (2) で表されるものであり、<u>また、一般式 (6</u>b) で表されるビスマレイミドは、式中のAr´が一般式 (2) または一般式 (5) で表されるものであり、と もにマレイミド基を分子内に2個有する化合物である。 【0012】 【化19】

$$\begin{array}{cccc}
0 & & & & & \\
N - A & r - N & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & & & \\
0 & &$$

(式中、Arは一般式 (2) で表される二価の基を示し、Ar' は一般式 (2) または一般式 (5) で表される二価の基を示す。)

[化20]

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -または-C(CH,): -を示す。)
【化21】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} & \mathbb{R}^{4} \\
 & & \\
\mathbb{R}^{2} & \mathbb{R}^{3}
\end{array}$$
(5)

(式中、 R^4 、 R^4 、 R^4 、 R^4 は、それぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0013】上記のピスマレイミドとしては、具体的には、次のようなものを挙げることができる。一般式

(2)で表されるビスマレイミドとしては、4,4'ービス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーデル、4,4'ービス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、4,4'ービス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロバン、2,2ービス(mーマレイミドフェノキシフェニル)プロバン等が挙げられる。

【0014】また、一般式 (点) で表されるビスマレイミドとしては、ビス (4-マレイミド-3,5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-3,5-ジエチルフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-3,5-ジブロビルフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-3,5-ジブチルフェニル) メタン、ビス (4-マレス (4-マレイミド-3,5-ジブチルフェニル) メタ

ン、ピス(4-マレイミド-3-メチル-5-エチルフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3,5-ジメトキシフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3,5-ジプロポキシフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3,5-ジイソプロポキシフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3,5-ジプトキシフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3,5-ジプトキシフェニル)メタン、ピス(4-マレイミド-3-メトキシー5-エトキシフェニル)メタン等が挙げられる。

[0015]また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオールの2種類がある。

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。) またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が一〇一、一S一、一CH、一、一C(=〇)一、一CONH-、一C(CF、)、一等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはバラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素は、適宜層換基で置換されていてもよい。

【0016】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X'がNHである第1級ジアミンの場合と、X'がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合とがある。

【0017】一般式(7)で表される化合物が第1級ジ アミンである具体例としては、3、4′-オキシジアニ リン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-ジアミ ノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメ タン、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ-3、3′-ジメチルジフェニルメタン、 4, 4' -ジアミノー3, 3' -ジエチルジフェニルメ タン、ビス(4ーアミノー2、5ージメチルフェニル) メタン、ピス(4-アミノ-2,5-ジエチルフェニ ル) メタン、ピス (4-アミノ-2-エチル-5-メチ ルフェニル) メタン、4、4′-ジアミノ-3、3′-ジェトキシジフェニルメタン、4,4′-ジアミノー 3, 3' -ジェトキシジフェニルメタン、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロバン、 4. 4′-ジアミノベンズアニリド、4. 4′-ジアミ ノベンゾフェノン、3、3′ージアミノベンゾフェノ

ン、4、4′ージアミノジフェニルスルホン、3、3′ −ジアミノジフェニルスルホン、4,4′−(イソプロ ピリデン) ジアニリン、3、3′-(イソプロピリデ ン) ジアニリン、4、4′-ジアミノベンゾフェノン、 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロビ ル]ベンゼン、1、4-ビス「2-(4-アミノフェニ ル) イソプロピル] ベンゼン、ピス「2-(4-アミノ フェニル)プロビル]ベンゼン、1、4-ビス(アミノ フェノキシ) ベンゼン、3、3′-ジメチル-4、4′ -ジアミノビフェニル、3、3′-ジメトキシ-4、 4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ビス(4-アミ ノフェノキシ) ピフェニル、3、4′ージアミノジフェ ニルエーテル、ピス (アミノフェノキシ) ジフェニルエ ーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、 ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル] スルホ ン、ピス(アミノフェノキシフェニル)ケトン、2、2 -ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]へキ サフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニ ル) ピフェニル、ピス (アミノフェノキシフェニル) ジ フェニルエーテル、4、4′-ビス「3-(4-アミノ -α, α'-ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニ ルスルホン、4、4′-ビス[3-(4-アミノ- α) ン、4、4' - \forall ス [4 - (4 - γ ミノ - α . α ' - β メチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、 4, 4' $- \forall x [4 - (4 - 7) = 2 - \alpha, \alpha' - 3 \neq 3 \neq 4]$ ルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、9,9-ビ ス(4-アミノフェニル)フルオレン、9、9-ビス (4-アミノフェノキシ) フルオレン等が挙げられ、と れらは混合して用いることも可能である。

【0018】また、一般式(7)で表される化合物が第 2級ジアミンである具体例としては、4、4′-ジ(N ーメチルアミノ) ジフェニルメタン、3、4′ージ (N -メチルアミノ) ジフェニルメタン、4.4′-ジ(N ーメチルアミノ) ジフェニルエーテル、3、4′ージ (N-メチルアミノ) ジフェニルエーテル、4、4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4.4′-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン、3、3'-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン等を挙げるととが できる。一方、一般式(7)で表される化合物におい て、官能基X¹ がメルカプト基であるジチオールとして は、3、4′-ジメルカプトジフェニルエーテル、4、 4′-ジメルカプトジフェニルエーテル等のほか、上記 に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メ ルカプト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0019】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミド のさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式 (8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基で あるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオ ールの2種類がある。

$$HX^2 - Rb - X^2H$$
 (8)

[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、−CH , CH, (OCH, CH,), - (ただし、nは1~8 の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,),O],Si(CH,),-R'-(ただし、R' は炭素数1~10のアルキレン基または -CH, OC, H, -を示し、mは1~20の整数であ る。) で表されるジメチルシロキサン基を表し、X' は NH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を 示す。)、環の4位の炭素原子がRbに結合している下 記式(4)で示される基

[(t22)

またはSを示す。1

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X'がN Hである第1級ジアミンの場合と、X'がNR(Rは炭 素数1~4のアルキル基を示す。) である第2級ジアミ ンの場合と、X'が下記式(4)で示され、環の4位の 炭素原子がRbに結合している環状の第2极ジアミンの 場合とがある。

[{£23]

【0020】一般式(8)で表される化合物において、 第1极シアミンとしては、エチレンシアミン、プロピレ ンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレン ジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジア ミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジ アミン、ジ(アミノエチル)エーテル、1,8-ジアミ ノー3.6-ジオキサオクタン、1.10-ジアミノデ カン、1、11-ジアミノ-3、6、9-トリオキサウ ンデカン、1、3-ビス(3-アミノプロビル)-1、 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス $(10-r \le 7 \le 7) - 1, 1, 3, 3-r \le 7 \le 7$ ルジシロキサン、1、3-ビス(3-アミノフェノキシ メチル) ~1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 及び下記構造式で示されるα, ω-ビス(3-アミノブ ロピル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、これら を混合して用いることも可能である。 H, NCH, CH, CH, [Si (CH,), O], S

i (CH,), CH, CH, CH, NH, (式中、nは3または7である。)

【0021】一般式(8)で表される化合物において、 官能基X'がNRで表される第2級ジアミンとしては、 N, N'ージメチルエチレンジアミン、N, N'ージメ チルプロピレンジアミン、N. N' -ジメチル-1, 4 -ジアミノブタン、N. N' -ジメチルヘキサメチレン ジアミン、N. N' -ジメチルオクタメチレンジアミ ン、N、N´ージメチルデカメチレンジアミン、N、 $N' - \mathcal{Y} + \mathcal{$ -ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることがで きる。また、その官能基X'が環状の第2級ジアミンで ある具体例としては、1、3-ジ(4-ピペリジル)プ ロバン、1、4 - ジ(4 - ピペリジル) ブタン、1、6 ージ(4-ビベリジル)へキサン、1,8-ジ(4-ビ ペリジル)オクタン、1、10-ジ(4-ビペリジル) デカン等を挙げることができる。さらに、一般式(8) で表される化合物において、官能基X¹がメルカプト基 であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジア ミン及び第2极ジアミンにおいて、「アミノ」を「メル カプト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0022】本発明における第一のポリイミドないし第 三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製 造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子 量が4、000~200、000の範囲であることが必 要であり、好ましくは、8,000~100,000の 範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満 の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても 膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量 が200、000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対 する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その 溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルパーメーション クロマトグラフィー(GPC)により測定した値であ り、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてS hodex80M×2を使用し、ポリスチレン換算によ り算出したものである。

【0023】次に、本発明のポリイミドの製造方法につ いて説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマ レイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの 混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミ ン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物 の20重量部以下)の存在下、-10~200℃、好ま しくは0~130℃の温度範囲で1~48時間反応させ ることによって得ることができる。特に、ビスマレイミ ド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類 が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物であ る場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応 性が高いために、反応温度は0~50℃の比較的低温で あることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒として は、フェノール、·クレゾール、キシレノール、pークロ ロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒である か、またはN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメ チルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジ メチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸

トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリドン等 の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪 酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-ト ルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非 プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量 部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有 する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイ ミドの反応が制御できないことから、不溶性のポリイミ ドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成さ せることができない。また、これらの溶媒に、必要に応 じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケ トン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モ ノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソル **プアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノ** ール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニト ロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発 明においては、ピスマレイミドとジアミンまたはジチオ ールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポ リイミドを製造することができるが、必要に応じて、い ずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させ ることによりポリイミドを製造することも可能である。 【0024】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミ ド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 1.3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン 性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、 p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロ ン、シクロヘキサノン、カルビトールアセテート、ジグ ライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の 有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度 が低く、低温成形性に優れており、更に200°C程度の 耐熱性を有するものである。

[0025]

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。 実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを室温で導入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈澱を分離し、粉砕、洗浄及び乾燥させる工程を経ることにより、一般式(3)で表される構造単位からなるポリイミド(第二のポリイミド)34.0g(収容5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収ペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は

消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 【0026】とのポリイミドの有機溶媒による溶解性 は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解 状態を観察することにより確認した。その結果、このボ リイミドは、Nーメチルー2-ピロリドン、N. Nージ メチルアセトアミド、N. N-ジメチルホルムアミド、 ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン 酸トリアミド、1.3-ジメチル-2-イミダゾリド ン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロ ロフェノール、シクロヘキサノン、カルビトールアセテ ート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。 このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるよ うに溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した 後、100℃で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィ ルムが得られた。とのポリイミドフィルムの可撓性試験 を行うために、フィルムを180度に折り曲げたとこ ろ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。 【0027】実施例2

2.2-ビス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN、N′ージメチルへキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例3

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ジ(4ービペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ

ミドと同様の結果を得た。 【0029】実施例4

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0030】実施例5

2. 2-ピス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス $(3-r \le 1)^{-1} = 1, 3, 3-r \le 1$ ジシロキサン12. 43g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法 で第二のボリイミド40.0g(収率98%)を得た。 得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したと とろ、1717cm⁻¹及び1789cm⁻¹に典型的なコ ハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の 二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失してい た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温 度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポ リイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実 施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミ ドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと 同様の結果を得た。

【0031】実施例6

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28、53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定した。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定した。そのう酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始は、また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始はできる。それらの結果を表1に示す。得時間をポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド

と同様の結果を得た。

【0032】実施例7

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1、6ージメルカプトへキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを、触媒としてトリエチルアミン1m1を用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.6g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm1及び1785cm1な典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た

【0033】実施例8

ビス(4ーマレイミドー3ーエチルー5ーメチルフェニル)メタン22、12g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7、21g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のボリイミド28、0g(収率95%)を得た。得られたボリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたボリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例9

ビス(4-マレイミド-3-エチルー5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とN、N′ージメチルへキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m!とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25.0g(収で25%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1716cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例10

ビス(4ーマレイミドー3ーエチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3ージ(4ーピペリジル)プロバン9.32g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のボリイミド30.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したととろ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したととる、このポリイミドと同様の結果を得た。

【0036】実施例11

ビス(4ーマレイミドー3ーエチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,10ージアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例12

ビス (4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 3-ビ ス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメ チルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm -クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の 方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1718 c m-1及び1790 c m-1 に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

【0038】 実施例13

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g(50ミリモル)と1、8-ジ メルカプト-3, 6-ジオキサオクタン9, 11g(5)0ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒 としてトリエチルアミン1m1を用いて、実施例1と同 様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1715cm-1及び1785cm-1に典 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表しに示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このボ リイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

【0039】実施例14

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 6-ジ · メルカプトヘキサン7. 51g (50ミリモル) 及びm· -クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルア ミン1mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二の ポリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られた ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イ ミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合 に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、 その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行 ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性 及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0040】実施例15

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28,53g(50ミリモル)と3,4′ージア ミノジフェニルエーテル10,01g(50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、反応温度を 100℃にした以外は実施例1と同様の方法で、一般式 (1)で表される構造単位からなるポリイミド (第一の ポリイミド) 38. 0g (収率99%) を得た。 得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ボリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビ

ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチルー2ーイミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサノン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスを対ラス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0041】実施例16

2、2~ビス(p~マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と4、4′ージアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びエークレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例17

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)とピス(4-アミ ノー2-エチルー5-メチルフェニル) メタン14.1 2g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1と を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 42.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミド の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm -1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミドの吸収 が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子 量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それ らの結果を表1に示す。 得られたポリイミドについて、 その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと 同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可 撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得 た。

【0043】実施例18

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プロバン28.53g (50ミリモル) とビス (4-アミ

 $J = 2.5 = 5 \times 3 \times 4 \times 12.7 \times 12$ 0ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用い て、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41. 0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1及び 1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表 1 に示す。 得られたボリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実 施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例19

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキジフェニル)プ ロバン28、53g (50ミリモル) とピス (4-アミ J-2, 5-9x+yz=2y) yyz=15, 5y(5)0ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用い て、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44. 0g(収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤 外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及 び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認 められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する69 0 c m⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガ ラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結 果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶 解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に 実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0045】実施例20

2. 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g (50ミリモル) と4,4'ージア 12.428×10^{-2} 及びm~クレゾール250m1とを用いて、実施例15 と同様の方法で第一のポリイミド34.0g(収率83 %)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトル を測定したところ、1705cm-1及び1780cm-1 に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マ レイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は 消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓 性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、 とのポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得 たポリイミドと同様の結果を得た。

【0046】実施例21

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g (50ミリモル) と4.4' -ジア ミノベンズアニリド11.37g(50ミリモル)及び m-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同 様の方法で第一のポリイミド39.5g(収率99%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1705cm-'及び1780cm-'に典 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表しに示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、この ポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポ リイミドと同様の結果を得た。

【0047】実施例22

 2 - ビス (p - マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g(50ミリモル)と2.2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 O. 53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド48.0g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、170 5 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm゚゚の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0048】実施例23

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ビス [2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25 0mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690cm-1の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

【0049】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.4-ピス [2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25

0mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例25

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53g(50ミリモル)と4. 4′-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル18. 42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したととろ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、とのポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例26

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例27

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g

(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た。これを1500km

【0053】実施例28

2. 2ーピス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と9.9ーピス(4ーアミノフェノキシ)フルオレン8.71g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例29

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)と3,3'ージメ トキシー4、4′ージアミノビフェニル12、22g (50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド3 8. 0g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0055】実施例30

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と3、3′-ジメチルー4、4′-ジアミノビフェニル10.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33.0g(収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1及び

1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例31

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g(50ミリモル)とビス[4-(4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン21.63g (50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド4 9.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90 c m⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0057】実施例32

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28,53g(50ミリモル)と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフル オロプロパン25.93g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方 法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得 た、得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

【0058】実施例33

4、4′-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン27.83g(50ミリモル)と2、2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ブロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm⁻¹及び1788cm⁻¹に典型的なコハク酸イミド

の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0059】実施例34

ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] ス ルフィド28.03g(50ミリモル)と2.2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロバン2 O. 53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、172 0 c m-1及び1790 c m-1 に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0060】実施例35

 4.41 - ビス(3 - マレイミドフェノキシ)ベンゾフ ェノン29.63g(50ミリモル)と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 0.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド49.0g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、171 8 c m-1 及び1788 c m-1 に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

[0061] 実施例36

加して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミ ドワニスをメタノール中に注入することによって得られ た沈澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させること により、一般式(1)で表される構造単位及び一般式 (3)で表される構造単位からなるポリイミド (第三の ポリイミド) 42.0g(収率93%)を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 c m⁻¹及び1780 c m⁻¹ に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビ ロリドン、N. N-ジメチルアセトアミド、N. N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、pークロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン (THF) 及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。とのポリイミドをTHF中の濃度が2 0重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。とのポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

【0062】実施例37

2. 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.8-ジメル カプト-3, 6-ジオキサオクタン4.56g(25) リモル)とをm-クレゾール250m1中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p -アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g (25ミリモル)を添加して100℃で4時間反応させ た。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入す ることによって得られた沈澱を分離し、次いで粉砕、洗 浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41. Og (収率95%) を得た。 得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1及び 1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実 施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0063】実施例38

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス ルジシロキサン6、21g.(25ミリモル) とをm-ク レゾール250m1中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に4、4′-ジアミノジフェニルメタン 4.96g(25ミリモル)を添加して100℃で4時 間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール 中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次い で粉砕、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイ ミド37.0g(収率93%)を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm-1及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

【0064】実施例39

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g (50ミリモル) と1,8-ジメル カプトー3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミ リモル)とをm‐クレゾール250m1中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に4,4′-ジアミ ノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加 して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミド ワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈 **澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させることによ** り、第三のポリイミド36.0g (収率95%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705cm-1及び1780cm-1に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例36で行ったと同様に実施したところ、このボリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

[0065]

【表1】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
	(×10 ⁴)	(°C)	(°C)
1	2. 33	77	360
2	2. 53	9 2	233
3	1. 55	150	280
4	2. 54	70	290
5	2. 89	66	390
6	3. 51	77	335
7	2, 59	90	230
8	2.03	81	270
9	2. 30	9 4	252
10	1. 22	158	280
11	2.04	80	280
12	2. 22	75	280
13	3.00	8 5	350
14	2. 89	100	230
15	1. 00	150	340
16	3. 57	151	334
17	1.89	150	303
18	2, 56	160	300
19	2. 85	140	300
20	1.08	130	290
21	2.56	160	348
2 2	3.64	190	356
2 3	3.61	130	3 4 5
2 4	3. 28	160	350
25	2.70	198	360

【表2】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
~~~	(×10 ⁴ )	(°C)	(%)
26	2. 89	192	314
27	2. 73	156	320
28	2. 29	202	362
29	1. 33	160	320
80	2. 01	160	330
8 1	1. 89	130	325
3 2	2. 56	160	320
33	2. 22	120	300
3 4	2. 34	120	270
3 5	2. 47	110	280
36	5. 01	142	243
3 7	3.80	100	356
38	4. 39	124	356
3 9	3. 54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析(窒素中、10℃/分で昇温)により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析(TGA)(窒素中、10℃/分で昇温)により測定したものである。

#### [0066]

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成11年(1999)12月7日

【公開番号】特開平9-48852 【公開日】平成9年(1997)2月18日 【年通号数】公開特許公報9-489 【出願番号】特願平7-261029 【国際特許分類第6版】

C08G 73/12 NTH

[FI]

C08G 73/12 NTI-

#### 【手続補正書】

【提出日】平成9年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】

明細書

【発明の名称】 新規なポリイミト及びその製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[(£1)

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を  $2\sim6$  個有する二価の基を示し、 $X^1$  はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C(CH,),-を示す。) 【化3】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} & \mathbb{R}^{4} \\
\mathbb{R}^{2} & \mathbb{R}^{3}
\end{array}$$
(3)

(式中、R'、R'、R'、R'は、それぞれ炭素数1

 $\sim$ 4のアルキル基または炭素数  $1\sim$ 4のアルコキシ基を示す。)

【請求項2】 下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[{k4]

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH、+CH、+CH、CH、CH、CH、CH、CH、Ar にだし、+R にだし、+R に CH、Ar に CH

またはSを示す。] 【化6】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -または-C(CH,): -を示す。) 【化7】

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
-C \\
R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^4 \\
R^3$$
(3)

(式中、R¹、R²、R³、R¹は、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。) 【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4、000~200、000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(6)で表されるビスマレイ ミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水 素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載 のポリイミドの製造方法。

[化8]

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-Ar-N
\end{array}$$
(6)

(式中、A r は一般式 (2) 及び一般式 (3) で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 $X^1$  はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【請求項5】 一般式(6)で表されるピスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

$$HX' - Rb - X'H$$
 (8)

[式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH, CH, (OCH, CH, ), -(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH, ), O], Si(CH, ), -R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH, OC, H, -を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 $X^{1}$ は NH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、 [化9]

またはSを示す。〕

【請求項6】 一般式(6)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその 製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、N, N'-(4, 4'-メチレン ジフェニレン) ビスマレイミドに代表されるビスマレイ ミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミ ド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。 ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミ ド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得ら れるポリマレイミドーポリアミンは、含浸ワニス、積層 板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一 般に、これらのピスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好 なものであるが、可撓性を付与させることが困難なもの であり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で 使用する必要がある。ところが、ピスマレイミド系樹脂 を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチルー 2-ビロリドン及びN、N-ジメチルアセトアミド等の 高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では 広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合 成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶 解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された 従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミドーポリア ミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣 るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム 形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている(1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献)。この文献には、ビス(4ーマレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミ

ドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、 数平均分子量が4,000~200,000のポリイミ ドである。

(化10)

$$\bigvee_{0}^{N} - A r - \bigvee_{0}^{N} \chi^{1} - R a - \chi^{1} - (1)$$

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式 (3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を 2~6個有する二価の基を示し、 $X^{1}$  はNH、NR(た だし、Rは炭素数I~4のアルキル基または炭素数I~ 4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。] 【化 I1】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C(CH,),-を示す。) 【化12】

$$R^1$$
 $CH_2$ 
 $R^3$ 
(3)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、それぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。 【化13】

[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、~CH、CH、(OCH、CH、)。~(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'~[Si(CH、)、O]。Si(CH、)、一R'(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH、OC。H。-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X'はNH、NR(Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

(化14)

またはSを示す。] 【化15】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。)
[化16]

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式

(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。とのポリイミドの場合、一般式(4)で表される構造単位の比率を高くするととにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させるととができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式 (6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させると とにより製造することができる。

【化17】

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-Ar-N \\
0
\end{array}$$
(6)

(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 $X^1$  はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、一般式

(6)で表されるピスマレイミドと下記一般式(8)で 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させると とにより製造することができる。

$$HX^{2} - Rb - X^{2}H$$
 (8)

[式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH, CH, CH, CH, CH, CH, CH, CH, D, -(nは1~8の整数で

ある。)で表されるエーテル鎖または $-R'-[Si(CH_n),O]$ 。 $Si(CH_n),-R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または<math>-CH_n$ OC。 $H_n$ -を示し、mid1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 $X^2$  はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、(化18)

またはSを示す。1

上記した第三のポリイミドは、一般式(6)で表される ビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般 式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反 応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)におけるX¹及び一般式(4)におけるX²がNHであるときには、ポリイミド鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシアナート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6)で表されるビスマレイミドは、式中のArが下記一般式(2)または下記一般式(3)で表されるものであり、マレイミド基を分子内に2個有する化合物である。 【化19】

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-Ar-N
\end{array}$$
(6)

(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。) (化20)

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。) 【化21】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^1 \\
-\mathbb{O} \\
\mathbb{R}^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^4 \\
\mathbb{R}^3$$
(3)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、それぞれ炭素数1 ~4 のアルコキシ基を示す。)

【0012】上記のビスマレイミドとしては、具体的に は、次のようなものを挙げることができる。Arが一般 式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4、4' ービス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテ ル、4、4′-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベン ゾフェノン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド、4、4′-ビス(3-マレイミ ドフェノキシ) ジフェニルスルホン、2、2-ビス(p ーマレイミドフェノキシフェニル)プロバン、2,2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン等 が挙げられる。また、Arが一般式(3)で表されるビ スマレイミドとしては、ピス(4-マレイミド-3.5 ージメチルフェニル) メタン、ビス (4-マレイミドー 3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイ ミドー3, 5ージプロピルフェニル) メタン、ピス (4 ーマレイミドー3、5 - ジイソプロビルフェニル) メタ ン、ピス(4-マレイミド-3.5-ジプチルフェニ ル) メタン、ビス(4-マレイミド-3-メチル-5-エチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミド-3-エチルー5-メチルフェニル) メタン、ビス (4-マレ イミドー3,5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス (4-マレイミド-3,5-ジエトキシフェニル)メタ ン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジプロポキシフェ ニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジイソ プロポキシフェニル) メタン、ビス (4-マレイミドー 3,5-ジプトキシフェニル)メタン、ピス(4-マレ イミドー3-メトキシー5-エトキシフェニル) メタン 等が挙げられる。

[0013] また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオールの2種類がある。

$$HX^{1} - Ra - X^{1}H$$
 (7)

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 $X^1$  はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim4$ のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が-O-、-S-、-C(=O)-、-CONH-、-COO-、-SO, -、-C(C

H,), -、-C(CF,), -等で直鎖状に結合し、 しかもメタ位またはバラ位で連結されているものである ことが好ましい。また、これらの各ペンゼン環の水素 は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0014】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X¹がNHである第1級ジアミンの場合と、X¹がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合とがある。

【0015】一般式(7)で表される化合物が第1級ジ アミンである具体例としては、3、4′-オキシジアニ リン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-ジアミ ノジフェニルメタン、3、4′-ジアミノジフェニルメ タン、3、3′-ジアミノジフェニルメタン、4、4′ -ジアミノ-3、3¹-ジメチルジフェニルメタン、 4、4'-ジアミノー3、3'-ジエチルジフェニルメ タン、ピス(4-アミノ-2,5-ジメチルフェニル) メタン、ビス(4-アミノ-2,5-ジエチルフェニ ル) メタン、ビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチ <u>ルフェニル) メタン、</u>4、4′-ジアミノ-3、3′-ジメトキシジフェニルメタン、4,4'ージアミノー 3、3′-ジエトキシジフェニルメタン、2、2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、 4. 4' -ジアミノベンズアニリド、4. 4' -ジアミ ノベンゾフェノン、3,3'ージアミノベンゾフェノ ン、4、4′-ジアミノジフェニルスルホン、3、3′ ージアミノジフェニルスルホン、4,4′-(イソプロ ビリデン) ジアニリン、3、3′-(イソプロビリデ ン)ジアニリン、4、4′ージアミノベンゾフェノン、 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピ ル] ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロビル] ベンゼン、ビス [2-(4-アミノ フェニル) プロ<u>ビル</u>] ベンゼン、<u>1,4-ビス(アミノ</u> フェノキシ) ベンゼン、3、3′-ジメチル-4、4′ -ジアミノビフェニル、3,3' -ジメトキシ-4,_ 4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ビス(4-(ア ミノフェノキシ) ビフェニル、3、4′-ジアミノジフ ェニルエーテル、ピス (アミノフェノキシ) ジフェニル エーテル、ピス (アミノフェノキシフェニル) プロバ ン、ピス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシフェニ<u>ル] スル</u> ホン、ピス (アミノフェノキシフェニル) ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]へ <u>キサフルオロプロバン、</u>ビス(アミノフェノキシフェニ ル) ピフェニル、ピス (アミノフェノキシフェニル) ジ フェニルエーテル、4、4′-ビス[3-(4-アミノ -α, α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニ ルスルホン、4, 4' - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Y - Yα′-ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノ ン、4、4'-ビス [4-(4-T)] (4-T)メチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、

4, 4'-ビス [4-(4-アミノ-α, α'-ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-アミノフェノキシ) フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。

【0016】また、一般式(7)で表される化合物が第 2級ジアミンである具体例としては、4,4′-ジ(N -メチルアミノ) ジフェニルメタン、3、4′-ジ(N -メチルアミノ)ジフェニルメタン、4,4´−ジ(N -メチルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4′-ジ (N-メチルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4,4'-ジ (N-メチルアミノ) ベンゾフェノン等を挙げることが できる。一方、一般式(7)で表される化合物におい て、官能基X1 がメルカプト基であるジチオールとして は、3、4′-ジメルカプトジフェニルエーテル、4、 4′-ジメルカプトジフェニルエーテル等のほか、上記 に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メ ルカプト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。 【0017】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミド

【0017】本発明のポリイミトにおいて、ポリイミトのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8) でまされる人となった。 東京機がアミノ基で

(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオールの2種類がある。

$$HX_1 - BP - X_1 H$$
 (8)

[式中、R b は炭素数2~20のアルキレン基、 $-CH_1$  (OCH₂ CH₂ )。- (ただし、n は 1 ~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R' ~ [Si(CH₂),O]。Si(CH₃),-R' ~ (ただし、R' は炭素数1~10のアルキル基または $-CH_2$ 0C。H。-を示し、m は 1 ~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 $X^2$  は N H、N R(ただし、R は炭素数1 ~4のアルキル基または炭素数1 ~4のアルコキシ基を示す。)、 [化22]

またはSを示す。]

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X²がNHである第1級ジアミンの場合と、X²がNR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合と、X²が下記式(5)である環状の第2級ジアミンの場合とがある。

[化23]

[0018] 一般式(8) で表される化合物において、 第1极ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレ ンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレン ジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジア ミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジ アミン、ジ (アミノエチル) エーテル、1、8 - ジアミ ノー3, 6 - ジオキサオクタン、1, 10 - ジアミノデカン、1,11-ジアミノ-3,6,9-トリオキサウ ンデカン、1、3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1. 3. 3-テトラメチルジシロキサン、1. 3-ビス (10-アミノデシル)-1,1,3,3-テトラメチ ルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ メチル) -1、1、3、3 - テトラメチルジシロキサン 及び下記構造式で示される $\alpha$ ,  $\omega$  - ビス(3-アミノブ ロビル) ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、これら を混合して用いることも可能である。

H, NCH, CH, CH, [Si(CH,), O], Si(CH,), CH, CH, CH, NH, (式中、nは3または7である。)

[0019] 一般式(8) で表される化合物において、 官能基X¹がNRで表される第2級ジアミンとしては、 N, N' -ジメチルエチレンジアミン、N, N' -ジメ チルプロピレンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 4 ージアミノブタン、N, N'ージメチルヘキサメチレン ジアミン、N、N′-ジメチルオクタメチレンジアミ ン、N、N′-ジメチルデカメチレンジアミン、N, N'-ジョチルヘキサデカメチレンジアミン、N,N' - ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることがで きる。また、その官能基X'が環状の第2級ジアミンで ある具体例としては、1、3-ジ(4-ピペリジル)ブ ロバン、1,4-ジ(4-ピペリジル)ブタン、1,6 -ジ(4-ピペリジル)へキサン、1,8-ジ(4-ピ ペリジル) オクタン、1、10-ジ(4-ピペリジル) デカン等を挙げるととができる。さらに、一般式(8) で表される化合物において、官能基X²がメルカプト基 であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジア ミン及び第2极ジアミンにおいて、「アミノ」を「メル カプト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。

[0020] 本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000~200,000範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000~100,000の範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を超えて大きい場合は、有機溶剤に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な

お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0021】次に、本発明のポリイミドの製造方法につ いて説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマ レイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの 混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミ ン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物 の20重量部以下)の存在下、-10~200℃、好ま しくは0~130℃の温度範囲で1~48時間反応させ ることによって得ることができる。特に、ビスマレイミ ド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類 が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物であ る場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応 性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的低温で あることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒として は、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロ ロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒である か、またはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメ チルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジ メチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸 トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等 の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪 酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-ト ルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非 プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量 部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有 する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ピスマレイ ミドの反応が制御できないことから、不溶性のポリイミ ドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成さ せることができない。また、これらの溶媒に、必要に応 じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケ トン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モ ノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソル ブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノ ール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニト ロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発・ 明においては、ピスマレイミドとジアミンまたはジチオ ールとの反応は等モルで行うことにより、髙重合度のポ リイミドを製造することができるが、必要に応じて、い ずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させ ることによりポリイミドを製造することも可能である。 【0022】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミ ド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 1. 3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン 性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、

p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロン、シクロヘキサノン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度が低く、低温成形性に優れており、更に200°C程度の耐熱性を有するものである。

#### [0023]

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。 実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2, 2-ビス(p-マレイ ミドフェノキシフェニル) プロバン28.53g(50 ミリモル) とオクタメチレンジアミン7. 21g (50 ' ミリモル)及びm‐クレゾール250mlとを室温で導 入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミ ドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、 生成した沈澱を分離し、粉砕、洗浄及び乾燥させる工程 を経ることにより、一般式(4)で表される構造単位か ちなるポリイミド (第二のポリイミド) 34.0g(収 率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペ クトルを測定したところ、1715cm-1及び1785 cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マ レイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は 消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 【0024】このポリイミドの有機溶媒による溶解性 は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解 状態を観察することにより確認した。その結果、このボ リイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジ メチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、 ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン 酸トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリド ン、フェノール、クレゾール、キシレノール、ロークロ ロフェノール、シクロヘキサノン、カルビトールアセテ ート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。 このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるよ うに溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した 後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィ ルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験 を行うために、フイルムを180度に折り曲げたとこ ろ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。 【0025】実施例2

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)とN、N'ージメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm-1及び1785cm

-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## 【0026】実施例3

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28. 53g(50ミリモル)と1. 3-ジ(4-ビベリジル)ブロバン9. 32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のボリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたボリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹にレシンとでは、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹にしたところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹にしたところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹にしたところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹にしたところ、この時間には、また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

### 【0027】実施例4

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したととろ、1715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も激定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0028] 実施例5

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28. 53g(50ミリモル)と1、3-ビス(3-アミノプロビル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン12. 43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1717cm⁻¹及び1789cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の

二重結合に由来する690cm1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### 【0029】実施例6

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.8-ジメル カプト-3、6-ジオキサオクタン9、11g(50ミ リモル)及びm-クレゾール250m1とを、触媒とし てトリエチルアミン1m1を用いて、実施例1と同様の 方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1715 c m-1及び1785 c m-1 に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

### 【0030】実施例7

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28.53g(50ミリモル)と1,6ージメル カプトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン 1mlを用いて、実施例lと同様の方法で第二のポリイ ミド35.6g(収率99%)を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715 cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行った と同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び 可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得 10.

## 【0031】実施例8

ビス(4 -マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二

重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。 また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も 測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイ ミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの 溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様 の結果を得た。

#### [0032] 実施例9

ピス(4ーマレイミドー3-エチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とN, N'ージメチルへキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のボリイミド25.0g(収率85%)を得た。得られたボリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1716cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたボリイミドについて、その溶解性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たボリイミドと同様の結果を得た。

#### 【0033】実施例10

ピス(4-マレイミド-3-エチルー5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3-ジ(4-ビペリジル)ブロバン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm-プ及び1780cmでは典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm-プの吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### 【0034】実施例11

ビス(4-マレイミド-3-エチルー5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温

度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## 【0035】実施例12

ビス (4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 3-ビ ス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメ チルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm - クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の 方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1718cm-1及び1790cm-1に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表しに示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイ ミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド と同様の結果を得た。

#### 【0036】実施例13

ピス (4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1.8-ジ メルカプトー3、6ージオキサオクタン9、11g(5 0ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒 としてトリエチルアミン1m1を用いて、実施例1と同 様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1715cm-1及び1785cm-1に典 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポ リイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

#### 【0037】実施例14

ビス(4ーマレイミド-3-エチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1.6ージメルカプトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを触媒として、トリエチルアミン1m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、

その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0038]実施例15

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)と3.4′ージア ミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル) 及びm-クレゾール250m1とを用いて、反応温度を 100℃にした以外は実施例1と同様の方法で、一般式 (1) で表される構造単位からなるポリイミド (第一の ポリイミド) 38.0g (収率99%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 c m-1 及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、 室温において溶解状態を観察することにより確認し た。・その結果、とのポリイミドは、N-メチル-2-ビ ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 0.重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フイルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

## [0039] 実施例16

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28.53g(50ミリモル)と4.4′ージアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹にところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換性試験及び可換

験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、この ポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポ リイミドと同様の結果を得た。

#### 【0040】実施例17

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロパン28,53g(50ミリモル)とビス(4-アミ ノー2-エチルー5-メチルフェニル) メタン14.1 2g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlと を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 42.0g (収率98%) を得た。 得られたポリイミド の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm -1及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収 が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子 量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それ らの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、 その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと 同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可 **攅性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得** tc.

#### 【0041】実施例18

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロバン28、53g(50ミリモル)とビス(4ーアミノー2、5ージメチルフェニル)メタン12、7g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41、0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。ぞれらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施のたところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## 【0042】実施例19

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4-アミノー2.5-ジェチルフェニル)メタン<math>15.5g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m 1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44.0g(収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm 1780cm 16cm 1780cm 16cm 1780cm 1880cm 1880

実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0043】実施例20

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4、4′ージアミノジフェニルスルホン12.42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34.0g(収率83%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0044] 実施例21

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と4.4′ージアミノベンズアニリド11.37g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39.5g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹によところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹によところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹によりなコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

### 【0045】実施例22

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28. 53g(50ミリモル)と2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロバン20. 53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド48.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したととろ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、ログ子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果

を得た。

【0046】実施例23

2. 2-ピス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ピス 「2-(4-アミノフェニル) イソプロピル ^{[ へ}ンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25 ○m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05 c m-1 及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690 c m⁻¹の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

#### 【0047】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.4-ビス [2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール25 0mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたボ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

### 【0048】実施例25

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4、4′ービス(4ーアミノフェノキシ)ビフェニル18.42g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及びカラインを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、

実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0049】実施例26

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例27

2、2ーピス(pーマレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28.53g(50ミリモル)と1、4ーピス(4ーアミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### 【0051】実施例28

2、2-ビス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と9、9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン8.71g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例29

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g (50ミリモル) と3,3'ージメ トキシー4、4′ージアミノビフェニル12、228 (50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド3 8. 0g (収率93%) を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90cm⁻¹の吸収は消失していた。まだ、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。 得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0053】実施例30

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)ブロパン28、53g(50ミリモル)と3、3′ージメチルー4、4′ージアミノビフェニル10、62g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33、0g(収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施のたところ、このポリイミドと同様の結果を得た。実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

### 【0054】実施例31

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロパン28.53g (50ミリモル) とビス [4-(4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン21.638 (50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド4 9.0g (収率97%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 桔果を表2に示す。 得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0055】 実施例32

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28, 53g (50ミリモル) と2, 2-ビス

[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ヘキサフルオロブロバン25.93g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミトの吸収が認められ、また、マレイミドのなコスを表した。それらの結果を表とに示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0056]実施例33

4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフ ェノ<u>ン</u>27.83g(50ミリモル)と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 O. 53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 m I とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド47.0g(収率97%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、171 8 c m⁻¹及び1788 c m⁻¹に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm゚゚の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

## 【0057】実施例34

ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] ス ルフィド28.03g (50ミリモル) と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロバン2 0.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例l5と同様の方法で第一のポリ イミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、172 0 c m-1及び1790 c m-1に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

#### [0058] 実施例35

4, 4'-ビス (<u>3</u>-マレイミドフェノキシ) ベンゾフ

ェノン29.63g(50ミリモル)と2.2ービス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm-1及び1788cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### 【0059】実施例36

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g (50ミリモル) と1,3-ビス (3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチ ルジシロキサン6、21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250m1中に導入し、室温において4時間反 広させた後、更に2、2-ビス(p-アミノフェノキシ フェニル) プロパン10, 26g(25ミリモル)を添 加して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミ ドワニスをメタノール中に注入することによって得られ た沈澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させること により、一般式(1)で表される構造単位及び一般式 (4) で表される構造単位からなるポリイミド (第三の ポリイミド) 42. 0g (収率93%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm1の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ボリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチルー2ーピ ロリドン、N、Nージメチルアセトアミド、N、Nージ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1、3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 0重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に

折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 擦性を示した。

#### 【0060】実施例37

2. 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g(50ミリモル)と1.8-ジメル カプトー3、6-ジオキサオクタン4、56g(25ミ リモル)とをm-クレゾール250m1中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に2, 2-ビス(p -アミノフェノキシフェニル) プロパン10.26g (25ミリモル)を添加して100℃で4時間反応させ た。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入す ることによって得られた沈澱を分離し、次いで粉砕、洗 浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41. 0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外 吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm-1及び 1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認め られ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果 を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解 性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実 施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、 実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0061] 実施例38

2. 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)ブ ロパン28,53g(50ミリモル)と1,3-ビス  $(3-r \le JJUUU) - 1, 1, 3, 3-r > 5 > 5 > 5$ ルジシロキサン6. 21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250m1中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に4、4′-ジアミノジフェニルメタン 4. 96g(25ミリモル)を添加して100℃で4時 間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール 中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次い で粉砕、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイ ミド37.0g (収率93%) を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm-1及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm-1の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表2に示す。 得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

### [0062] 実施例39

2、2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28.53g (50ミリモル) と1.8-ジメルカプト-3.6-ジオキサオクタン4.56g (25ミリモル) とをm-クレゾール250m1中に導入し、室

温において4時間反応させた後、更に4、4′-ジアミ ノジフェニルメタン4、96g(25ミリモル)を添加 して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミド ワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈 **澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させることによ** り、第三のポリイミド36.0g(収率95%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705cm-1及び1780cm-1に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例36で行ったと同様に実施したととろ、とのポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

[0063]

## 【表1】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解阴始温度
	(×105)	<b>(°C)</b>	ඥා
1	2. 33	77	360
2	2. 53	9 2	233
3	1. 55	150	280
4	2. 54	70	290
5	2. 89	66	390
6	3. 51	77	335
7	2. 59	90	230
8	2. 03	81	270
8	2. 30	94	252
10	1. 22	158	280
11	2. 04	80	280
12	2. 22	75	280
13	3.00	8 5	350
14	2. 89	100	230
15	1.00	150	340
16	3. 57	151	334
17	1.89	150	303
18	2.56	160	300
19	2.85	140	300
20	1. 08	130	290
21	2.56	160	348
22	3.64	190	356
23	3. 61	130	345
24	3. 28	180	350
25	2.70	198	360

### 【表2】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
-CABV1	(×10 ⁴ )	(°C)	<b>(°C)</b>
2 5	2. 89	192	314
27	2. 73	156	320
28	2. 29	202	362
29	1. 33	160	320
30	2. 01	160	330
31	1. 89	130	325
32	2. 56	160	320
33	2. 22	120	300
34	2. 34	120	270
35	2. 47	110	280
36	5.01	142	243
3 7	3.80	100	356
38	4. 39	124	356
39	3. 54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析(窒素中、10℃/分で昇温)により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析(TGA)(窒素中、10℃/分で昇温)により測定したものである。

#### [0064]

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成10年10月9日

(手続補正1)

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なポリイミド及びその製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

[(E1]

$$\begin{array}{c|c}
0 & 0 \\
N-A & r-N \\
0 & X^{1}-R & a-X^{1}-
\end{array}$$
(1)

[式中、Arは下記一般式(2)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を示し、XはNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C(CH,),-を示す。)

【請求項2】 下記一般式 (3) で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

(化3)

[式中、A r' は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、R hは炭素数2~2 0のアルキレン基、- CH、CH、(OCH、CH、)。- (ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または- R'- (CH、)、O]。Si(CH、)、- R'- (ただし、R'は炭素数1~1 0のアルキレン基または- CH、OC。H、- を示し、mは1~2 0の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X¹ はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示され

<u>る基</u> 【化4】

またはSを示す。] 【化5】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。) 【化6】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。) 【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式( $\dot{3}$ )で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000 $\sim 2$ 00,000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(<u>6 a</u>)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【化7】

(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \tag{7}$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 $X^3$ はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

【請求項5】 <u>下記一般式(6 b)</u>で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

(化8)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - A r' - N \\
0
\end{array}$$
(6 b)

 (式中、A r' は一般式(2) または一般式(5) で表

 される二価の基を示す。)

 $HX^2 - Rb - X^2H$  (8)

[式中、R bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH2 CH2 (OCH2 CH2) - (ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'- [Si(CH3)2 - R'- (ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH2 OC2 H4 - を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、X'はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基 (化9)

またはSを示す。〕

【請求項6】 一般式  $(\underline{6a})$  で表されるピスマレイミドと一般式 (7) で表される化合物と一般式 (8) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3配載のポリイミドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であ り、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその 製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、N, N'-(4, 4'-メチレン ジフェニレン) ビスマレイミドに代表されるビスマレイ ミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミ ド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。 ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミ ド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得ら れるポリマレイミドーポリアミンは、含浸ワニス、積層 板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一 般に、これらのピスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好 なものであるが、可撓性を付与させることが困難なもの であり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で 使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂 を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチルー 2-ビロリドン及びN、N-ジメチルアセトアミド等の 高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では 広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合 成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶 解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された

従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミドーポリア ミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣 るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム 形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている(1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献)。この文献には、ビス(4ーマレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものはかんど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

## [0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

## [0005]

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化10】

$$\begin{array}{c|c}
0 & 0 \\
N - A r - N & X^{1} - R a - X^{1} - N
\end{array}$$
(1)

[式中、Arは下記一般式(2)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を示し、 $X^i$ はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

(化11)

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -、 または-C(CH,),-を示す。)

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(3)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。 【化12】

$$\bigcap_{0}^{0} N - A r' - \bigcap_{0}^{0} \chi^{2} - R b - \chi^{2} -$$
(3)

[式中、Ar'は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、Rhは炭素数2~20のアルキレン基、-CH、CH、(OCH、CH、)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH、)、O]。Si(CH、)、-R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH、OC。H、-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X'はNH、NR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

またはSを示す。] 【化14】

Total College State Control College Control Co

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO: -または-C(CH,): -を示す。) (化15)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ炭素数 1 ~4のアルコキシ基を示す。)

【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式

(1) で表される構造単位及び一般式 ( $\underline{3}$ ) で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。このポリイミドの場合、一般式 ( $\underline{3}$ ) で表される構造単位の比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させることができる。

[0008]上記した第一のポリイミドは、下記一般式 (<u>6a</u>) で表されるピスマレイミドと下記一般式 (7) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させる ことにより製造することができる。

【化16】

(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示す。)

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹ はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、下記一般式 (<u>6b</u>) で表されるピスマレイミドと下記一般式(8) で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させる ことにより製造することができる。

[化17]

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-A r'-N \\
0
\end{array}$$
(6 b)

(式中、Ar' は一般式 (2) または一般式 (5) で表 される二価の基を示す。)

$$HX^{i} - Rb - X^{i} H \qquad (8)$$

[{{118}}

またはSを示す。〕

上記した第三のポリイミドは、一般式(<u>6 a</u>)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)におけるX*及び一般式

(3) における X² が N H であるときには、ポリイミド 鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシ アナート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応 性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬 化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6 a)で表されるピスマレイミドは、式中のArが下記一般式(2)で表されるものであり、また、一般式(6 b)で表されるピスマレイミドは、式中のAr´が一般式(2)または一般式(5)で表されるものであり、ともにマレイミド基を分子内に2個有する化合物である。【0012】

(化19]

(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示し、Ar'は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)

[{£20]

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO, -または-C(CH,), -を示す。) 【化21】

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{1} \\
-\mathbb{Q} \\
\mathbb{R}^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{4} \\
\mathbb{R}^{3}
\end{array}$$
(5)

(式中、 $R^1$ 、 $R^1$ 、 $R^1$ 、 $R^1$ は、それぞれ炭素数  $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す。)

【0013】上記のビスマレイミドとしては、具体的には、次のようなものを挙げることができる。一般式

(2) で表されるビスマレイミドとしては、4,4′ービス (3-マレイミドフェノキシ) ジフェニルエーテル、4,4′ービス (3-マレイミドフェノキシ) ベンゾフェノン、ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド、4,4′ービス (3-マレイミドフェノキシ) ジフェニルスルホン、2,2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン等が挙げられる。

【0014】また、一般式 (<u>5</u>) で表されるピスマレイ

ミドとしては、ビス(4-マレイミド-3.5-ジメチ ルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミド-3.5-ジエチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミドー 3.5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレ イミドー3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、ビ ス(4-マレイミド-3,5-ジブチルフェニル)メタ ン、ピス(4-マレイミド-3-メチル-5-エチルフ ェニル) メタン、ピス (4-マレイミド-3-エチルー 5-メチルフェニル) メタン、ピス (4-マレイミド+ 3,5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレ イミドー3.5-ジエトキシフェニル)メタン、ビス (4-マレイミド-3,5-ジプロポキシフェニル)メ タン、ピス (4-マレイミド-3, 5-ジイソプロポキ シフェニル) メタン、ビス (4-マレイミド-3,5-ジプトキシフェニル) メタン、ビス (4-マレイミドー 3-メトキシ-5-エトキシフェニル) メタン等が挙げ られる。

【0015】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオールの2種類がある。

$$HX^{1} - Ra - X^{1} H \qquad (7)$$

[式中、Raはベンゼン環を $2\sim6$ 個有する二価の基を表し、 $X^1$  はNH、NR(ただし、Rは炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。)またはSを示す。〕

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が-O-、-S-、-CH、-、-C(=O)-、-CONH-、-COO-、-SO、-、-C(CH,)、-、-C(CF,)、-等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはパラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ペンゼン環の水素は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0016】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X¹がNHである第1級ジアミンの場合と、X¹がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合とがある。

【0017】一般式(7)で表される化合物が第1級ジアミンである具体例としては、3、4′ーオキシジアニリン、4、4′ープトランフェニルメタン、3、4′ージアミノジフェニルメタン、4、4′ージアミノジフェニルメタン、4、4′ージアミノー3、3′ージメチルジフェニルメタン、4、4′ージアミノー3、3′ージエチルジフェニルメタン、4、4′ージアミノー3、3′ージエチルジフェニルメタン、ピス(4ーアミノー2、5ージエチルフェニル)メタン、ピス(4ーアミノー2、5ージエチルフェニル)メタン、ピス(4ーアミノー2・エチルー5ーメチル)メタン、ピス(4ーアミノー2ーエチルー5ーメチ

ルフェニル) メタン、4、4′-ジアミノ-3、3′-ジメトキシジフェニルメタン、4,4'ージアミノー 3.3'-ジエトキシジフェニルメタン、2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、 4. 4' ージアミノベンズアニリド、4. 4' ージアミ ノベンゾフェノン、3、3′ージアミノベンゾフェノ ン、4、4′-ジアミノジフェニルスルホン、3、3′ ージアミノジフェニルスルホン、4,4'ー(イソプロ ビリデン) ジアニリン、3、3′-(イソプロビリデ ン) ジアニリン、4,4'ージアミノベンゾフェノン、 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピ ル] ベンゼン、1、4-ビス[2-(4-アミノフェニ ル) イソプロピル] ベンゼン、ビス[2-(4-アミノ フェニル) プロピル] ベンゼン、1、4-ビス(アミノ フェノキシ) ベンゼン、3,3'ージメチルー4,4' -ジアミノビフェニル、3,3′ −ジメトキシー4, 4′-ジアミノビフェニル、4,4′-ビス(4-アミ ノフェノキシ) ビフェニル、3,4′ージアミノジフェ ニルエーテル、ビス (アミノフェノキシ) ジフェニルエ ーテル、ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン、 ビス [4-(4-アミノフェノキシフェニル] スルホ ン、ビス (アミノフェノキシフェニル) ケトン、2、2 ービス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキ サフルオロプロバン、ピス(アミノフェノキシフェニ ル) ピフェニル、ビス (アミノフェノキシフェニル) ジ フェニルエーテル、4、4′-ピス[3-(4-アミノ  $-\alpha$ ,  $\alpha'$  -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニ ルスルホン、4, 4′-ビス [3-(4-アミノ-α, α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノ ン、4、4′-ビス [4-(4-アミノーα, α′-ジ メチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、 4, 4'  $- \forall x [4 - (4 - r) = 1 - \alpha, \alpha' - y \neq 0]$ ルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、9、9 - ビ ス (4-アミノフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-アミノフェノキシ) フルオレン等が挙げられ、こ れらは混合して用いることも可能である。

【0018】また、一般式(7)で表される化合物が第 2 板ジアミンである具体例としては、4,4′ージ(Nーメチルアミノ)ジフェニルメタン、3,4′ージ(Nーメチルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4′ージ(Nーメチルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4′ージ(Nーメチルアミノ)ベンゾフェノン、3,3′ージ(Nーメチルアミノ)ベンゾフェノン、3,3′ージ(Nーメチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。一方、一般式(7)で表される化合物において、官能基X¹がメルカブトジフェニルエーテル、4,4′ージメルカブトジフェニルエーテル、4,4′ージメルカブトジフェニルエーテル、4,4′ージメルカブトジフェニルエーテル等のほか、上記に例示した第1 极ジアミンにおいて、「アミノ」を「メ

ルカプト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオール」に置き換えたものを挙げることができる。

[0019] 本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオ

$$HX^{2} - Rb - X^{2}H$$
 (8)

ールの2種類がある。

[式中、R b は炭素数2~20のアルキレン基、-CH、CH、(OCH、CH、)。-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH,)、O]。Si(CH,)、-R'-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH、OC。H、-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、X'はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、現の4位の炭素原子がRbに結合している下記式(4)で示される基

【化22】

またはSを示す。〕

両末端がアミノ基であるシアミン化合物には、X²がNHである第1級シアミンの場合と、X²がNR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級シアミンの場合と、X²が下記式(<u>4)で示され、環の4位の炭素原子がRbに結合している</u>環状の第2級ジアミンの場合とがある。

[{£23}

[0020]一般式(8)で表される化合物において、 第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロビレ ンジアミン、1, 4 -ジアミノブタン、ヘキサメチレン ジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジア ミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジ アミン、ジ (アミノエチル) エーテル、1,8-ジアミ ノー3、6-ジオキサオクタン、1、10-ジアミノデ カン、1、11-ジアミノ-3、6、9-トリオキサウ ンデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (10-アミノデシル)-1,1,3,3-テトラメチ ルジシロキサン、1、3-ビス(3-アミノフェノキシ メチル) - 1 . 1 . 3 . 3 -テトラメチルジシロキサン 及び下記構造式で示されるα, ω-ビス(3-アミノブ ロビル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、これら を混合して用いることも可能である。

H, NCH, CH, CH, [Si (CH, ), O], S

i (CH, ), CH, CH, CH, NH, (式中、nは3または7である。)

【0021】一般式(8)で表される化合物において、 官能基X¹ がNRで表される第2級ジアミンとしては、 N. N'ージメチルエチレンジアミン、N, N'ージメ チルプロピレンジアミン、N. N' -ジメチル-1, 4 -ジアミノブタン、N, N'-ジメチルヘキサメチレン ジアミン、N, N' -ジメチルオクタメチレンジアミ ン、N、N´ージメチルデカメチレンジアミン、N。 N′-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン、N, N′ -ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることがで きる。また、その官能基X¹が環状の第2級ジアミンで ある具体例としては、1、3-ジ(4-ピペリジル)プ ロバン、1,4-ジ(4-ピペリジル)ブタン、1,6 -ジ(4-ピペリジル)へキサン、1,8-ジ(4-ピ ペリジル) オクタン、1、10-ジ(4-ピペリジル) デカン等を挙げることができる。さらに、一般式(8) で表される化合物において、官能基X³がメルカプト基 であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジア ミン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メル カプト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオ ール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0022】本発明における第一のポリイミドないし第 三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製 造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子 量が4,000~200,000の範囲であることが必 要であり、好ましくは、8,000~100,000の 範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満 の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても 膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量 が200,000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対 する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その 溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルパーメーション クロマトグラフィー(GPC)により測定した値であ り、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてS hodex80M×2を使用し、ポリスチレン換算によ り算出したものである。

【0023】次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明のポリイミドは、いずれもピスマレイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミン、トリエチルアミン等の第3极アミン系触媒(反応物の20重量部以下)の存在下、−10~200℃、好ましくは0~130℃の温度範囲で1~48時間反応させることによって得ることができる。特に、ピスマレイミド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物である場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応性が高いために、反応温度は0~50℃の比較的低温で

あることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒として は、フェノール、クレゾール、キシレノール、D-クロ ロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒である か、またはN-メチル-2-ビロリドン、N, N-ジメ チルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、シ メチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸 トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリドン等 の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪 酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-ト ルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非 プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量 部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有 する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイ ミドの反応が制御できないことから、不溶性のポリイミ ドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成さ せることができない。また、これらの溶媒に、必要に応 じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケ トン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モ ノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソル プアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノ ール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニト ロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発 明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオ ールとの反応は等モルで行うことにより、髙重合度のポ リイミドを製造することができるが、必要に応じて、い ずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させ るととによりポリイミドを製造することも可能である。 【0024】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N. N-ジメチルアセトアミ F、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキ シド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 1. 3-ジメチルー2-イミダゾリドン等の非プロトン 性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、 p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロ ン、シクロヘキサノン、カルビトールアセテート、ジグ ライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の 有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度 が低く、低温成形性に優れており、更に200℃程度の 耐熱性を有するものである。

#### [0025]

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。 実施例1

「独弁機を備えたフラスコに、2,2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを室温で導入し、6時間撹拌を続けた。次いで、得られたポリイミドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈澱を分離し、粉砕、洗浄及び乾燥させる工程

を経ることにより、一般式(3)で表される構造単位か らなるポリイミド (第二のポリイミド) 34.0g (収 率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペ クトルを測定したところ、1715cm-1及び1785 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マ レイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は 消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱 分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。 【0026】このポリイミドの有機溶媒による溶解性 は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解 状態を観察することにより確認した。その結果、このポ リイミドは、Nーメチルー2ーピロリドン、N, Nージ メチルアセトアミド、N. Nージメチルホルムアミド、 ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン 酸トリアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリド ン、フェノール、クレゾール、キシレノール、ロークロ ロフェノール、シクロヘキサノン、カルビトールアセテ ート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。 このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるよ うに溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した 後、100℃で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィ ルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験 を行うために、フイルムを180度に折り曲げたとこ ろ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。 [0027] 実施例2

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)とN、N′ージメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## 【0028】実施例3

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1.3-ジ(4-ビベリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm-1及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ

ミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## [0029] 実施例4

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28.53g(50ミリモル)と1、10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたボリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したとてろ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたボリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たボリイミドと同様の結果を得た。

## [0030] 実施例5

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g (50ミリモル) と1,3-ビス (3-アミノプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチル ジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-ク レゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法 で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。 得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したと とろ、1717cm-1及び1789cm-1に典型的なコ ハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の 二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失してい た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温 度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポ リイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実 施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミ ドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと 同様の結果を得た。

## 【0031】実施例6

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロバン28.53g(50ミリモル)と1、8-ジメルカプト-3、6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド

基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

# 【0032】実施例7

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g (50ミリモル) と1,6-ジメル カプトヘキサン7.51g (50ミリモル)及びm-ク レゾール250m1とを、触媒としてトリエチルアミン 1m1を用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイ ミド35.6g(収率99%)を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715 cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行った と同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び 可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得 た。

## 【0033】実施例8

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### 【0034】実施例9

ビス(4 ーマレイミドー3 ーエチルー5 ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とN、N´ージメチルへキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25.0g(収率85%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1716cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の

吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0035] 実施例10

ビス(4ーマレイミドー3ーエチルー5ーメチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3ージ(4ービベリジル)ブロバン9.32g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施例1で行ったと同様に実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## 【0036】実施例11

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定した。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミドなの工重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## [0037]実施例12

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1、3-ビス(3-アミノプロビル)-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm⁻¹及び1790cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミドをの工工結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始

温度も測定した。それらの結果を表1 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## 【0038】実施例13

ビス (4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g (50ミリモル) と1、8-ジ メルカプト-3.6-ジオキサオクタン9.11g(5 0ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒 としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同 様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測 定したところ、1715cm-1及び1785cm-1に典 型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ ミド基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失 していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解 開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得ら れたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試 験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポ リイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

### 【0039】実施例14

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニ ル) メタン22、12g (50ミリモル) と1、6-ジ メルカプトヘキサン7.51g (50ミリモル) 及びm - クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルア ミン1m1とを用いて、実施例1と同様の方法で第二の ポリイミド28.0g (収率94%) を得た。得られた ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 715cm-1及び1785cm-1に典型的なコハク酸イ ミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合 に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、 その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行 ったと同様に実施したところ、このボリイミドの溶解性 及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

#### [0040] 実施例15

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロパン28.53g(50ミリモル)と3、4′-ジアミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、反応温度を100℃にした以外は実施例1と同様の方法で、一般式(1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一のポリイミド)38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結

合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチルー2-ピ ロリドン、N、Nージメチルアセトアミド、N、Nージ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1、3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 0 重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フイルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

#### 【0041】実施例16

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53g(50ミリモル)と4, 4'ージアミノジフェニルメタン9. 91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹によった。では、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

### [0042]実施例17

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4-アミノ-2-エチルー5-メチルフェニル)メタン14.12g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド42.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミド42.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cmプ及び1780cmプに典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cmプの吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと

同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可 撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得 た。

#### 【0043】実施例18

2. 2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4ーアミノー2.5ージメチルフェニル)メタン12.7g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

### [0044] 実施例19

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g (50ミリモル) とビス (4-アミ ノー2、5 -ジエチルフェニル) メタン15、5g(5 0ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用い・ て、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44. 0g (収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤 外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm゚゚及 び1780cm~に典型的なコハク酸イミドの吸収が認 められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する69 0 c m-1の吸収は消失していた。また、その分子量、ガ ラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結 果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶 解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に 実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0045】実施例20

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28、53g(50ミリモル)と4、4′ージアミノジフェニルスルホン12、42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34、0g(収率83%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得

たポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0046] 実施例21

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28.53g(50ミリモル)と4.4′ージアミノベンズアニリド11.37g(50ミリモル)及びエークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39.5g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを運動的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施例15で得たポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

### 【0047】実施例22

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プ ロバン28.53g(50ミリモル)と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 0. 53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド48.0g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、170 5 c m-1 及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

### [0048] 実施例23

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28. 53g(50ミリモル)と1. 3-ビス [2-(4-アミノフェニル)イソプロビル]ベンゼン17. 23g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドと可様に実施例15で得たポリイミドと同様のでの換性は、実施例15で得たポリイミドと同様の

#### 結果を得た。

46 1 1 124 1 make

[0049]実施例24

2、2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g(50ミリモル)と1.4-ビス [2-(4-アミノフェニル) イソプロビル] ベンゼン 17.23g (50ミリモル) 及びm-クレゾール25 0mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポ リイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポ リイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17 05 c m-1及び1780 c m-1 に典型的なコハク酸イミ ドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に 由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、そ の分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定し た。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドに ついて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で 行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解 性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の 結果を得た。

(0050) 実施例25

【0051】実施例26

2、2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4、4′-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル18.42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1、4ービス(4ーアミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例27

2. 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53g(50ミリモル)と1. 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14. 62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のボリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0053】実施例28

2、2ービス(pーマレイミドフェノキシフェニル)プロパン28、53g(50ミリモル)と9、9ービス(4ーアミノフェノキシ)フルオレン8、71g(50ミリモル)及びmークレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37、0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例29

2、2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g (50ミリモル) と3,3′ージメ トキシー4、4′ージアミノビフェニル12.228 (50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド3 8.0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。 得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、とのポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0055】実施例30

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ

ロバン28.53g(50ミリモル)と3.3′ージメチルー4.4′ージアミノビフェニル10.62g(50ミリモル)及びmークレゾール250m1とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のボリイミド33.0g(収率84%)を得た。得られたボリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び17.80cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたボリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施のたところ、このボリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たボリイミドと同様の結果を得た。

# [0056] 実施例3 i

2、2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロパン28.53g (50ミリモル) とビス [4-(4 ーアミノフェノキシ) フェニル] スルホン21.63g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用 いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド4 9.0g (収率97%)を得た。得られたポリイミドの 赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m-1 及び1780cm-1に典型的なコハク酸イミドの吸収が 認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する6 90cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、 ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの 結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その 溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様 に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性 は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。 【0057】実施例32

2, 2-ビス (p-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g(50ミリモル)と2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフル オロプロパン25. 93g (50ミリモル) 及びm-ク レゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方 法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705 c m-1及び1780 c m-1 に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

# [0058] 実施例33

4, 4'-ビス (3-マレイミドフェノキシ) ベンゾフェノン27, 83g (50ミリモル) と2, 2-ビス

[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロバン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm⁻¹及び1788cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドと同様の結果を得た。

#### [0059] 実施例34

ピス [4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル] ス ルフィド28. 03g (50ミリモル) と2. 2ービス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 0.53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、172 0 c m-1及び1790 c m-1 に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm~の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このボリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

### 【0060】実施例35

4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフ ェノン29.63g (50ミリモル) と2.2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン2 0.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリ イミド49.0g(収率98%)を得た。得られたポリ イミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、171 8 c m-1及び1788 c m-1に典型的なコハク酸イミド の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由 来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その 分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。 それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

## [0061] 実施例36

2. 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブ

ロバン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス ルジシロキサン6. 21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250ml中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に2, 2-ビス(p-アミノフェノキシ フェニル) プロパン10.26g(25ミリモル)を添 加して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミ ドワニスをメタノール中に注入することによって得られ た沈澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させること により、一般式(1)で表される構造単位及び一般式 (3) で表される構造単位からなるポリイミド (第三の ポリイミド) 42.0g (収率93%) を得た。得られ たポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸 イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結 合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。ま た、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測 定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの 有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%と し、室温において溶解状態を観察することにより確認し た。その結果、このポリイミドは、N-メチルー2-ビ ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジ メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル -2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシ レノール、p‐クロロフェノール、シクロヘキサノン、 カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テ トラヒドロフラン (THF)及びクロロホルムの各溶媒 に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が2 0重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラ ス板上に流延した後、100℃で10分乾燥すると、自 立性の強靭なフィルムが得られた。とのポリイミドフィ ルムの可撓性試験を行うために、フイルムを180度に 折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可 撓性を示した。

## [0062] 実施例37

2、2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1、<math>8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミリモル)とを<math>m-クレゾール250m1中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2, $2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、<math>1705cm^{-1}$ 及び、 $1780cm^{-1}$ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690

cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

## [0063] 実施例38

2, 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) ブ ロバン28.53g (50ミリモル) と1,3-ピス (3-アミノプロピル)-1.1.3.3-テトラメチ ルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-ク レゾール250m1中に導入し、室温において4時間反 応させた後、更に4、4′-ジアミノジフェニルメタン 4. 96g (25ミリモル)を添加して100℃で4時 間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール 中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次い で粉砕、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイ ミド37.0g (収率93%) を得た。得られたポリイ ミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 c m 1 及び1780 c m 1 に典型的なコハク酸イミドの 吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来 する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分 子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。そ れらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについ て、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行っ たと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及 び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果 を得た。

## 【0064】実施例39

2. 2-ビス (m-マレイミドフェノキシフェニル) プ ロバン28.53g (50ミリモル) と1,8-ジメル カプト-3, <u>6</u>-ジオキサオクタン4.56g(25ミ リモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室 温において4時間反応させた後、更に4,4′ージアミ ノジフェニルメタン4.96g (25ミリモル)を添加 して100℃で4時間反応させた。得られたポリイミド ワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈 澱を分離し、次いで粉砕、洗浄及び乾燥させることによ り、第三のポリイミド36.0g(収率95%)を得 た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し たところ、1705cm-1及び1780cm-1に典型的 なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド 基の二重結合に由来する690cm-1の吸収は消失して いた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始 温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られた ポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を 実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリ イミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイ ミドと同様の結果を得た。

[0065]

## 【表1】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
	(×10 ⁴ )	(°C)	(°C)
1	2. 33	7 7	360
2	2. 53	9 2	233
3	1. 55	150	280
4	2, 54	70	290
5	2. 89	66	390
6	3. 51	77	335
7	2. 59	90	230
8	2. 03	81	270
9	2. 30	9 4	252
10	1. 22	158	280
11	2, 04	80	280
12	2. 22	7 5	280
13	3.00	8 5	350
14	2. 89	100	230
15	1.00	150	340
16	3. 57	151	334
17	1.89	150	303
18	2. 56	160	300
19	2. 85	140	300
20	1. 08	130	290
21	2, 56	160	348
2 2	3. 64	190	356
23	3. 61	130	3 4 5
24	3, 28	160	350
25	2. 70	198	360

#### 【表2】

実施例	数平均分子量	ガラス転移点	熱分解開始温度
	(×10 ⁴ )	(°C)	(°C)
26	2. 89	192	314
27	2. 73	156	320
28	2. 29	202	362
29	1. 33	160	320
30	2. 01	160	330
31	1.89	130	325
3 2	2. 56	160	320
33	2. 22	120	300
34	2. 34	120	270
35	2. 47	110	280
3 8	5. 01	1 4 2	243
37	3. 80	100	356
38	4. 39	124	356
3.9	3, 54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶解液とし、カラムはShodex80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析(窒素中、10℃/分で昇温)により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析(TGA)(窒素中、10℃/分で昇温)により測定したものである。

#### [0066]

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。